

Beitrag zur Chemie der Hydrazinborane

Wilhelm Regnet

1973

Beitrag zur Chemie der Hydrazinborane

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
der
Fakultät für Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt
von
Wilhelm Regnet
aus
München

1973



1. Berichterstatter: Prof. Dr. H. Nöth

2. Berichterstatter: Prof. Dr. H. P. Böhm

Tag der mündlichen Prüfung: 18. Juli 1973

Meinen lieben Eltern

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 1962 bis Juli 1966 im Institut für Anorganische Chemie der Universität München durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. rer. nat. Heinrich Nöth
bin ich zu tiefem Dank verpflichtet. Seine Unterstützung und sein großes Interesse an der Arbeit waren für deren Gelingen von entscheidender Bedeutung.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr. rer. nat. h.c. Egon Wiberg
danke ich an dieser Stelle für die großzügige Förderung und Bereitstellung von Institutsmitteln.

Inhaltsübersicht

	Seite
A. <u>Aufgabenstellung</u>	1
B. <u>Beschreibung der Ergebnisse</u>	3
I. <u>Synthese und Reaktivität nichtcyclischer Hydrazinoborane</u>	3
1. Allgemeine Bemerkungen	3
2. Darstellung	3
a. Hydrazinolyse von $\text{Ph}_2\text{BN}\ddot{\text{A}}\text{t}_2$ bzw. $\text{PhB}(\text{NMe}_2)_2$	3
b. Metallierung von Hydrazinoboranen und Umsetzung der "Salze" mit Ph_2BCl bzw. Me_3SiCl	6
3. Physikalische Eigenschaften, Struktur, NMR- und IR-Spektren	7
4. Chemische Eigenschaften	15
a. Allgemeine Bemerkungen	15
b. Reaktion mit BCl_3	15
c. Reaktion mit HCl	16
d. Reaktion mit PhNHNH_2	18
e. Reaktion mit LiMe	18
II. <u>Versuche zur Darstellung von Boryldiazenen</u>	21
1. Allgemeine Bemerkungen	21
2. Versuchsergebnisse	22
III. <u>Synthese und Reaktivität des Cyclo-1.2.4.5-tetraza-3.6-diborins und seiner Derivate</u>	24
1. Allgemeine Bemerkungen	24
2. Darstellung	25
a. Hydrazinolyse von $\text{RB}(\text{NMe}_2)_2$ [$\text{R} = \text{H, Me, Ph}$]	25
b. Hydrazinolyse von PhBCl_2 mit PhNHNH_2 in Gegenwart von Triäthylamin	29
3. Physikalische Eigenschaften, Struktur, NMR- und IR-Spektren	29
4. Struktur von $(\text{HBNMeMe})_4$ und $(\text{HBNHNMe})_4$	36
5. Chemische Eigenschaften	39
a. Allgemeine Bemerkungen	39
b. Reaktion mit BF_3 -Ätherat	40
c. Reaktion mit BCl_3 ohne Lösungsmittel	40
d. Reaktion mit FeCl_3	41

	Seite
e. Reaktion mit HCl	42
f. Reaktion mit Aminen	46
g. Thermolyse von $(\text{HBNNH})_x$	47
IV. <u>Synthese und Reaktivität von cyclischen fünfgliedrigen Hydrazino-</u> <u>boranen</u>	48
1. Allgemeine Bemerkungen	48
2. Darstellung des Cyclo-1,3,4-triaza-2,5-diborin-Systems	48
a. Aminolyse von Cyclo-1,2,4,5-tetraza-3,6-diborinderivaten	48
b. Hydrazinolyse von $(\text{PhBNMe}_2)_2\text{NH}$	48
3. Darstellung des Cyclo-3,4-diaza-1-oxa-2,5-diborin-Systems Einwirkung von H_2O und MeNHNHMe auf $\text{PhB}(\text{NMe}_2)_2$ unter Konkur- renzbedingungen	49
4. Darstellung des 2-Bora-3,4-diaza-1-oxacyclopenten-(4)-Systems Umsetzung von $\text{MeB}(\text{NMe}_2)_2$ bzw. $\text{PhB}(\text{NMe}_2)_2$ mit Acylhydraziden ..	50
5. Physikalische Eigenschaften, Struktur, NMR- und IR-Spektren	51
6. Chemische Eigenschaften	55
a. Allgemeine Bemerkungen	55
b. Reaktion mit HCl	55
c. Reaktion mit LiMe und Ph_2BCl	56
V. <u>Synthese und Reaktivität von σ- bzw. π-Komplexen des Cyclo-1,3,4-</u> <u>triaza-2,5-diborin-Systems mit Hg und Fe</u>	57
1. Allgemeine Bemerkungen	57
2. Darstellung	58
a. Umsetzung von $(\text{PhBNMe}_2)_2\text{NH}$ mit LiMe und HgCl_2 bzw. FeCl_2 im Molverhältnis 2:2:1	58
b. Umsetzung von $(\text{PhBNMe}_2)_2\text{NH}$ mit LiMe und FeCl_2 im Molver- hältnis 1:1:1	59
3. Physikalische Eigenschaften, Struktur, NMR- und IR-Spektren ...	60
4. Chemische Eigenschaften	65
a. Allgemeine Bemerkungen	65
b. Umsetzung mit Cyclopentadien	65
C. <u>Beschreibung der Versuche</u>	67
I. <u>Apparative Hilfsmittel und Analysenmethoden</u>	67
1. Apparative Hilfsmittel	67
2. Analysenmethoden	67

	Seite
II. <u>Ausgangspräparate</u>	68
III. <u>Versuche zu Kapitel B I</u>	78
Versuch 1: Umsetzung von $\text{Ph}_2\text{BN}\ddot{\text{A}}\text{t}_2$ mit PhNHNH_2 im Verh. 1:1 . . .	78
Versuch 2: Umsetzung von $\text{Ph}_2\text{BN}\ddot{\text{A}}\text{t}_2$ mit MeNHNH_2 im Verh. 2:1 . . .	78
Versuch 3: Umsetzung von $\text{Ph}_2\text{BN}\ddot{\text{A}}\text{t}_2$ mit MeNHNHMe im Verh. 2:1 . . .	79
Versuch 4: Umsetzung von $\text{Ph}_2\text{BN}\ddot{\text{A}}\text{t}_2$ mit N_2H_4 im Verh. 2:1	80
Versuch 5: Umsetzung von $\text{Ph}_2\text{BN}\ddot{\text{A}}\text{t}_2$ mit PhCONHNH_2 im Verh. 1:1 . . .	80
Versuch 6: Umsetzung von $\text{Ph}_2\text{BN}\ddot{\text{A}}\text{t}_2$ mit MeCONHNH_2 im Verh. 1:1 . . .	81
Versuch 7: Umsetzung von $\text{Ph}_2\text{BN}\ddot{\text{A}}\text{t}_2$ mit $\text{p-MeC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NHNH}_2$ im Verh. 1:1 bei 80°C und vermindertem Druck	81
Versuch 8: Umsetzung von $\text{Ph}_2\text{BN}\ddot{\text{A}}\text{t}_2$ mit $\text{p-MeC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NHNH}_2$ im Verh. 1:1 bei Z.T.	82
Versuch 9: Umsetzung von $\text{Ph}_2\text{BN}\ddot{\text{A}}\text{t}_2$ mit $\text{Ph}_2\text{PONHNH}_2$ im Verh. 1:1 . . .	82
Versuch 10: Umsetzung von $\text{Ph}_2\text{BN}\ddot{\text{A}}\text{t}_2$ mit $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NNH}_2$ im Verh. 1:1 . . .	83
Versuch 11: Umsetzung von $\text{Ph}_2\text{BNHNMe}_2$ mit LiMe und Ph_2BCl im Verh. 1:1:1	83
Versuch 12: Umsetzung von $\text{Ph}_2\text{BNHNMe}_2$ mit LiMe und Me_3SiCl im Verh. 1:1:1	84
Versuch 13: Umsetzung von $\text{Ph}_2\text{BNHNHPh}$ mit LiMe und Ph_2BCl im Verh. 1:1	85
Versuch 14: Umsetzung von $\text{PhB}(\text{NMe}_2)_2$ mit PhNHNH_2 im Verh. 1:2 . . .	85
Versuch 15: Umsetzung von $\text{PhB}(\text{NMe}_2)_2$ mit $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NNH}_2$ im Verh. 1:2 . . .	86
Versuch 16: Umsetzung von $\text{Ph}_2\text{BNMeNMeBPh}_2$ mit überschüssigem BCl_3	86
Versuch 17: Umsetzung von $\text{Ph}_2\text{BNHNHPh}$ mit äther. HCl im Verh. 1:1 (0°C)	87
Versuch 18: Umsetzung von $\text{Ph}_2\text{BNHNHPh}$ mit äther. HCl im Verh. 1:1 (-60°C)	88
Versuch 19: Umsetzung von $\text{Ph}_2\text{BNHNHPh}$ mit äther. HCl im Verh. 1:2 (-60°C)	88
Versuch 20: Umsetzung von $\text{Ph}_2\text{BNMeNMeBPh}_2$ mit äther. HCl im Verh. 1:1 (0°C)	89
Versuch 21: Umsetzung von $\text{Ph}_2\text{BNMeNMeBPh}_2$ mit äther. HCl im Verh. 1:1 (-60°C)	89
Versuch 22: Umsetzung von $\text{Ph}_2\text{BNHN}=\text{CPh}_2$ mit LiMe und Ph_2BCl im Verh. 1:1:1 (0°C)	90
Versuch 23: Umsetzung von $\text{Ph}_2\text{BNHN}=\text{CPh}_2$ mit LiMe und Ph_2BCl im Verh. 1:1:1 (80°C)	90

IV. Versuche zu Kapitel B II

Versuch 24: Umsetzung von $\text{Ph}_2\text{BNHNHCOPh}$ mit LiMe und Br_2 im Verh. 1 : 2 : 1 (0°C bzw. Z.T.)	91
Versuch 25: Umsetzung von $\text{Ph}_2\text{BNHNHCOPh}$ mit LiMe und Br_2 im Verh. 1 : 2 : 1 (0°C bzw. -70°C)	92

V. Versuche zu Kapitel B III

Versuch 26: Umsetzung von $\text{PhB}(\text{NMe}_2)_2$ mit N_2H_4 im Verh. 1 : 1	93
Versuch 27: Umsetzung von $\text{PhB}(\text{NMe}_2)_2$ mit MeNHNH_2 im Verh. 1 : 1	93
Versuch 28: Umsetzung von $\text{PhB}(\text{NMe}_2)_2$ mit PhNHNH_2 im Verh. 1 : 1	94
Versuch 29: Umsetzung von PhBCl_2 mit PhNHNH_2 und $\text{N}\ddot{\text{A}}\text{t}_3$ im Verh. 1 : 1 : 2	95
Versuch 30: Umsetzung von $\text{PhB}(\text{NMe}_2)_2$ mit MeNHNHMe im Verh. 1 : 1	96
Versuch 31: Umsetzung von $\text{PhB}(\text{NMe}_2)_2$ mit $\text{MeB}(\text{NMe}_2)_2$ und MeNHNHMe im Verh. 1 : 1 : 2	96
Versuch 32: Umsetzung von $\text{PhB}(\text{NMe}_2)_2$ mit $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NNH}_2$ im Verh. 1 : 1	97
Versuch 33: Umsetzung von $\text{HB}(\text{NMe}_2)_2$ mit MeNHNH_2 im Verh. 1 : 1	98
Versuch 34: Umsetzung von $\text{HB}(\text{NMe}_2)_2$ mit MeNHNHMe im Verh. 1 : 1	99
Versuch 35: Umsetzung von $\text{HB}(\text{NMe}_2)_2$ mit N_2H_4 im Verh. 1 : 1	100
Versuch 36: Umsetzung von $\text{HB}(\text{NMe}_2)_2$ mit PhNHNH_2 im Verh. 1 : 1	100
Versuch 37: Umsetzung von $\text{MeB}(\text{NMe}_2)_2$ mit N_2H_4 im Verh. 1 : 1	101
Versuch 38: Umsetzung von $\text{MeB}(\text{NMe}_2)_2$ mit MeNHNH_2 im Verh. 1 : 1	102
Versuch 39: Umsetzung von $\text{MeB}(\text{NMe}_2)_2$ mit PhNHNH_2 im Verh. 1 : 1	102
Versuch 40: Umsetzung von $\text{MeB}(\text{NMe}_2)_2$ mit MeNHNHMe im Verh. 1 : 1	103
Versuch 41: Umsetzung von $\text{MeB}(\text{NMe}_2)_2$ mit MeNHNHMe im Verh. 1 : 2	104
Versuch 42: Pyrrolyse von $\text{PhB}(\text{NMe}_2)\text{NHNHPh}$ in Xylol	104
Versuch 43: Umsetzung von $(\text{PhBNHNH})_2$ mit BF_3 -Ätherat im Verh. 1 : 4	105
Versuch 44: Umsetzung von $(\text{PhBNHNH})_2$ mit überschüssigem BCl_3	105
Versuch 45: Umsetzung von $(\text{HBNHNMe})_4$ mit überschüssigem BCl_3	106
Versuch 46: Umsetzung von $(\text{HBNMeNMe})_4$ mit überschüssigem BCl_3	107
Versuch 47: Umsetzung von $(\text{PhBNMeNMe})_2$ mit einer ätherischen FeCl_3 -Lösung im Verh. 1 : 4	107
Versuch 48: Umsetzung von $(\text{MeBNMeNMe})_2$ mit einer ätherischen FeCl_3 -Lösung im Verh. 1 : 2	108
Versuch 49: Umsetzung von $(\text{PhBNHNH})_2$ mit ätherischer HCl -Lösung im Verh. 1 : 2 (0°C)	108

	Seite
Versuch 50: Umsetzung von $(\text{PhBNHNH})_2$ mit ätherischer HCl -Lösung im Verh. 1 : 4 (0°C)	109
Versuch 51: Umsetzung von $(\text{PhBNHNH})_2$ mit ätherischer HCl -Lösung im Verh. 1 : 8 (0°C)	109
Versuch 52: Umsetzung von $(\text{PhBNHNH})_2$ mit ätherischer HCl -Lösung im Verh. 1 : 2 (-50°C)	110
Versuch 53: Umsetzung von $(\text{PhBNHNH})_2$ mit überschüssigem HCl -Gas (0°C)	111
Versuch 54: Umsetzung von $(\text{PhBNHNH})_2$ mit ätherischer HCl -Lösung im Verh. 1 : 4 (-50°C)	111
Versuch 55: Umsetzung von $(\text{PhBNHNMe})_2$ mit ätherischer HCl -Lösung im Verh. 1 : 2 (-60°C)	112
Versuch 56: Umsetzung von $(\text{PhBNMeNMe})_2$ mit ätherischer HCl -Lösung im Verh. 1 : 2	112
Versuch 57: Umsetzung von $(\text{PhBNMeNMe})_2$ mit ätherischer HCl -Lösung im Verh. 1 : 1 (0°C)	112
Versuch 58: Umsetzung von $(\text{PhBNMeNMe})_2$ mit ätherischer HCl -Lösung im Verh. 1 : 4	113
Versuch 59: Umsetzung von $(\text{PhBNMeNMe})_2$ mit ätherischer HCl -Lösung im Verh. 1 : 4 (-60°C)	114
Versuch 60: Umsetzung von $(\text{PhBNMeNMe})_2 \cdot 2 \text{HCl}$ mit $\text{N}\ddot{\text{A}}\text{t}_3$ im Verh. 1 : 2	114
Versuch 61: Umsetzung von $(\text{MeBNMeNMe})_2$ mit ätherischer HCl -Lösung im Verh. 1 : 2	115
Versuch 62: Umsetzung von $(\text{MeBNMeNMe})_2$ mit ätherischer HCl -Lösung im Verh. 1 : 4 (-70°C)	115
Versuch 63: Umsetzung von $(\text{HBNMeNMe})_4$ mit ätherischer HCl -Lösung im Verh. 1 : 4	116
Versuch 64: Umsetzung von $(\text{HBNMeNMe})_4$ mit ätherischer HCl -Lösung im Verh. 1 : 4 (-60°C)	116
Versuch 65: Umsetzung von $(\text{PhBNMeNMe})_2$ mit $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2$ im Verh. 1 : 1	117
Versuch 66: Pyrrolyse von $(\text{HBNHNH})_x$ im Hochvakuum	117
 VI. <u>Versuche zu Kapitel B IV</u>	
Versuch 67: Umsetzung von $(\text{PhBNMe}_2)_2\text{NH}$ mit N_2H_4 im Verh. 1 : 1	118
Versuch 68: Umsetzung von $(\text{PhBNMe}_2)_2\text{NH}$ mit MeNHNH_2 im Verh. 1 : 1	119
Versuch 69: Umsetzung von $(\text{PhBNMe}_2)_2\text{NH}$ mit MeNHNHMe im Verh. 1 : 1	119

	Seite
Versuch 70: Umsetzung von $\text{PhB}(\text{NMe}_2)_2$ mit MeNHNHMe und H_2O im Verh. 2 : 1 : 1	120
Versuch 71: Umsetzung von $\text{PhB}(\text{NMe}_2)_2$ mit PhCONHNH_2 im Verh. 1 : 1	120
Versuch 72: Umsetzung von $\text{PhB}(\text{NMe}_2)_2$ mit MeCONHNH_2 im Verh. 1 : 1	121
Versuch 73: Umsetzung von $\text{MeB}(\text{NMe}_2)_2$ mit PhCONHNH_2 im Verh. 1 : 1	122
Versuch 74: Umsetzung von $(\text{PhBNHN}=\text{COPh})$ mit ätherischer HCl - Lösung im Verh. 1 : 1	122
Versuch 75: Umsetzung von $(\text{PhBNMe})_2\text{NH}$ mit LiMe und Ph_2BCl im Verh. 1 : 1 : 1	123
 VII. <u>Versuche zu Kapitel B V</u>	
Versuch 76: Umsetzung von $(\text{PhBNMe})_2\text{NH}$ mit LiMe und HgCl_2 im Verh. 2 : 2 : 1	124
Versuch 77: Umsetzung von $(\text{PhBNMe})_2\text{NH}$ mit LiMe und FeCl_2 im Verh. 2 : 2 : 1	125
Versuch 78: Umsetzung von $(\text{PhBNMe})_2\text{NH}$ mit LiMe und FeCl_2 im Verh. 1 : 1 : 1	126
Versuch 79: Umsetzung von $[(\text{PhBNMe})_2\text{N}]_2\text{Fe}$ mit überschüssigem Cyclopentadien	127
D. <u>Literaturverzeichnis</u>	129

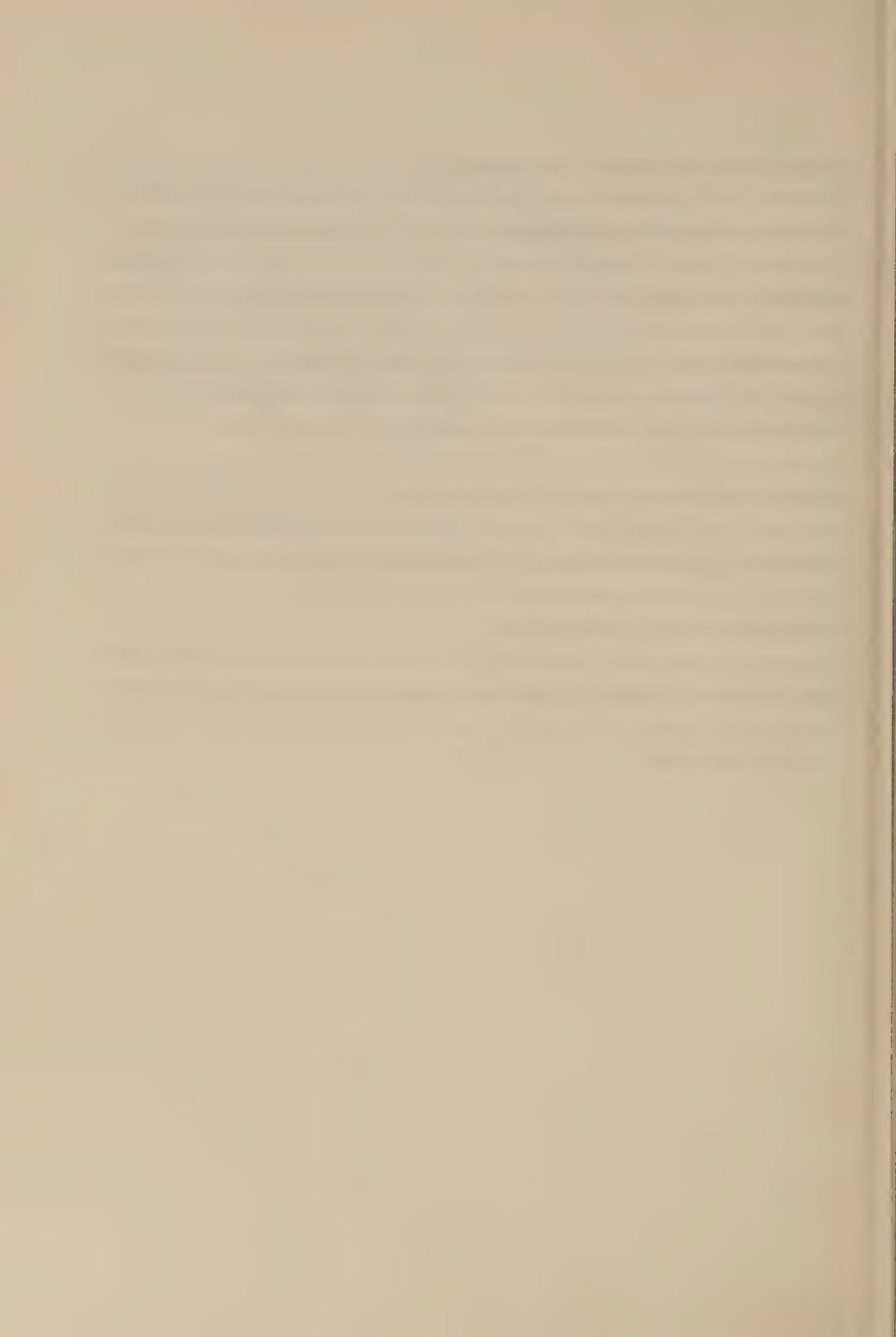
A. Aufgabenstellung



Die Zahl der in der Literatur beschriebenen cyclischen und nichtcyclischen Hydrazino-borane war zu Beginn der Arbeiten recht bescheiden. Zum ausführlicheren Studium der physikalischen und chemischen Eigenschaften der Verbindungsklasse war es deshalb erforderlich, weitere Derivate darzustellen. Auf der Suche nach einer leistungsfähigen und wenig aufwendigen Methode bot sich vor allem die Umaminierung an den leicht zugänglichen Dimethylamino-, Diäthylamino- bzw. Bis-dimethylaminoborane mit Hydrazin und seinen Derivaten an. Nur bei der Darstellung der durch Umaminierung nicht zugänglichen Derivate wurde versucht, die BN-Verknüpfung durch Umsetzen von am Hydrazinstickstoffatom metallierten Hydrazinoborane mit Diphenylborchlorid z.B. herzustellen.

Das besondere Interesse galt der Darstellung des mit dem Cyclopentadienyl-Anion isosteren 1.3.4-Triaza-2.5-diborinrings und dessen Metallderivate, für die Metalloceneigenschaften zu erwarten waren. Das Fünfringsystem sollte durch Abbau von 1.2.4.5-Tetraza-3.6-diborinderivaten mit Aminen und durch Hydrazinolyse von Bis(Aryl-dimethylaminoboryl)amin zugänglich sein.

Ausgehend von den nichtcyclischen, am Stickstoffatom nur durch jeweils einen Liganden substituierten Derivaten des Hydrazins wurde schließlich noch versucht, Boryldiazene durch Oxidation darzustellen. Über die Ergebnisse, die dabei erzielt wurden, berichtet diese Arbeit.



B. Beschreibung der Ergebnisse



I. Synthese und Reaktivität nichtcyclischer Hydrazinoborane

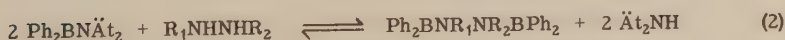
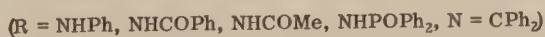
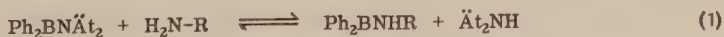
1. Allgemeine Bemerkungen

Umfangreiche Informationen über die erst seit relativ kurzer Zeit bekannte Klasse nichtcyclischer Hydrazinoborane verdanken wir in erster Linie den Arbeiten von H. Nöth¹. Das Hauptaugenmerk bei der Darstellung weiterer Verbindungen galt neben einigen Diphenylboran-Abkömmlingen des PhNHNH_2^* , MeNHNH_2 und MeNHNHMe den Derivaten von Säurehydraziden und Hydrazonen, von denen bislang kein Vertreter bekannt war. Vom reaktiven Verhalten der Hydrazinoborane interessierten verständlicherweise besonders die Reaktionen der N-unsubstituierten Derivate mit Oxidationsmitteln, die zu Azoboranen führen sollten und deren Ergebnisse gesondert in Kap. II beschrieben sind. Von den durch H. Nöth aufgezeigten Synthesemöglichkeiten wurde, von einigen Ausnahmen abgesehen, die der Umaminierungsreaktion gewählt, da die Umsetzung übersichtlich verläuft, wenig Aufwand erfordert und zudem gute Ausbeuten garantiert. Im Gegensatz zu Umsetzungen mit $\text{Ph}_2\text{BN}\ddot{\text{A}}\text{t}_2$ führt die Hydrazinolyse an bifunktionellen Bis(dimethylamino)-boranen zu recht unterschiedlichen Ergebnissen (vgl. Kap. I, 2a; III, 2a; IV, 4). Außerdem wird in Kap. I, 2b über ein neues Syntheseprinzip berichtet, das vor allem die Darstellung der nach dem Umaminierungsschema unzugänglichen nichtcyclischen Hydrazinoboranen gestattet.

2. Darstellung

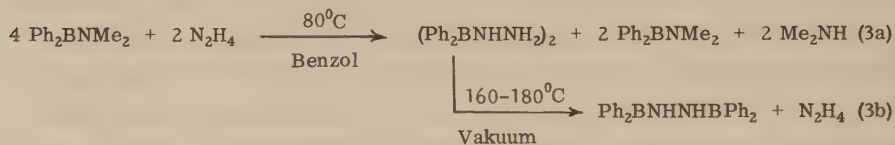
a) Hydrazinolyse von $\text{Ph}_2\text{BN}\ddot{\text{A}}\text{t}_2$

Wie in Kap. III, 2 näher beschrieben, führt die Einwirkung von $\text{Ph}_2\text{BN}\ddot{\text{A}}\text{t}_2$ auf Hydrazin und seine Derivate im Molverhältnis 1:1 (1) (Versuch 1, 5, 6, 9, 16) bzw. 2:1 (2) (Versuch 2, 3, 4) mit oder ohne Lösungsmittel zunächst zu Gleichgewichten. Die Abtrennung des entstehenden $\ddot{\text{A}}\text{t}_2\text{NH}$ (Kp. = 56°C) zwingt jedoch gegenüber Me_2NH (Kp. = 7.4°C)

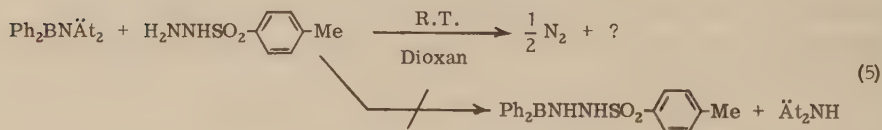


* Abkürzungen: Me = CH_3 -; $\ddot{\text{A}}\text{t}$ = C_2H_5 -; Ph = C_6H_5 -

vor allem deshalb zu höheren Arbeitstemperaturen, weil dieses meistens stark vom Reaktionsgemisch zurückgehalten wird. Die beachtlich thermostabilen Eigenschaften der Reaktionsprodukte jedoch machen eine Umsetzung mit Ph_2BNMe_2 , die natürlich wesentlich schonender ablaufen würde, nicht erforderlich. Ausführliche Betrachtungen über den Mechanismus der Reaktion, die nur selten Ausbeuten unter 80% der Theorie liefert, sind in Kapitel III unter 2a zu finden. Nach H. Nöth¹ ist nur ein Fall bekannt, bei dem nach (2) die Stöchiometrie der Reaktion durchbrochen wird. Ph_2BNMe_2 und Hydrazin in siedendem Benzol umgesetzt, reagieren zunächst zu einem stabilen Zwischenprodukt ab (3a), das erst im Vakuum ab 160°C einer Eigenhydrazinolyse unter Abspaltung von Hydrazin und Bildung des N.N'-Bis-diphenylborylhydrazins (3b) unterliegt.

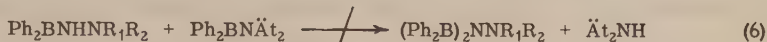


Die Stabilität des $\text{Ph}_2\text{BNHNH}_2$ gegenüber einem Überschuß an Ph_2BNMe_2 (3a) ist ohne Zweifel der dimeren Struktur dieser Verbindung anzulasten. Durch die Reaktion von $\text{Ph}_2\text{BN}\ddot{\text{A}}\text{t}_2$ mit N_2H_4 ohne Lösungsmittel und bei Temperaturen bis zu 200°C konnte jedoch die Zwischenstufe umgangen werden (4) (Versuch 4). Absolutes Versagen nach (1) ließ sich bei der nichtaufgeklärten Umsetzung von $\text{Ph}_2\text{BN}\ddot{\text{A}}\text{t}_2$ mit p-Tosylhydrazid feststellen (5) (Versuch 7 und 8).

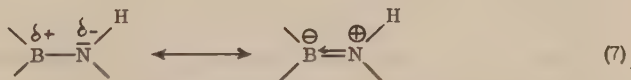


Das 1:1-Gemisch beider Substanzen, in Dioxan gelöst, entwickelt bereits bei Zimmertemperatur innerhalb von 2-3 Stdn. 0.5 Mol N_2 -Gas pro Mol p-Tosylhydrazid. Nach dem Einengen der klaren Reaktionslösung und Versetzen mit Petroläther fiel nur gelbliches, hoch viskoses Öl an, das erst nach geraumer Zeit zögernd Kristalle abzuscheiden beginnt. Deren Analyse ließ keinen Schluß auf ihre Zusammensetzung und Struktur zu.

Die erneute Substitution am bereits mit einem Borliganden verknüpften N-Atom gelingt wie aus einer großen Zahl entsprechender Versuche hervorgeht, nach dem Umaminierungsprinzip nicht mehr. Gleichung (6), die diesen Befund schematisch zum Ausdruck bringt, beschränkt sich aber keineswegs auf diese speziellen Beispiele.



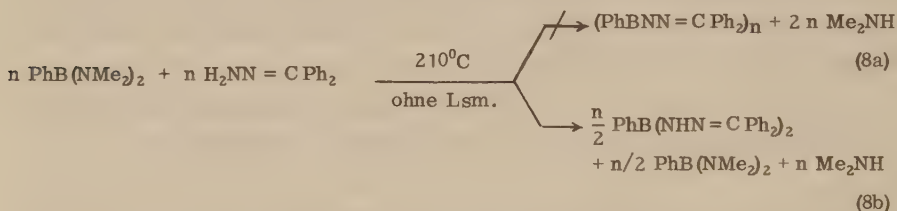
Auch bei den in Kapitel III beschriebenen Umsetzungen von $\text{RB}(\text{NMe}_2)_2$ mit N_2H_4 bzw. MeNHNH_2 wurde eine Zweitsubstitution an N-Atomen, die zur Bildung von Boretan-, Borazol- oder höhergliedrigen Ringen führen müßte, nie beobachtet. Obwohl der erforderliche Übergangszustand der Reaktion gerade bei (6) durch enormen Raumbedarf und Entropieeffekte stark belastet wird, fällt sicherlich der erheblich größere Anteil an dem energetisch über Gebühr angehobenen Niveau dem im Sinne des Reaktionsmechanismus desaktivierten N-Atom zu. Verantwortlich dafür zeichnet das Bestreben des benachbarten B-Atoms, durch Einbeziehung des freien Elektronenpaares am Stickstoff in die Bindung die Schale zum Oktett aufzufüllen, was einen BN-Bindungszustand zur Folge hat, wie er sich durch zwei mesomere Grenzstrukturen (7) beschreiben läßt.



Voraussetzung für die Zuerkennung eines gewissen Doppelbindungscharakters ist allerdings die sp^2 -Hybridisierung des N-Atoms und die planare Einstellung zur trigonalen Ebene des B-Atoms, die allein eine maximale Überlappung der p_z -Orbitale ermöglicht. Neben sterischen Faktoren bestimmt vor allem der Elektronegativitätsunterschied zwischen beiden Partnern, der durch geeignete Ligandenwahl beeinflusst werden kann, in hohem Maße den Grad der Bindungsordnung (vgl. Kap. I, 3) für Wechselbeziehungen nach (7) — sie sind für monomere Borazene auf Grund von IR-, Raman- und Dipolmessungen² als gesichert anzusehen — sprechen auch die NMR-Daten der ebenfalls zur Klasse der Borazene zählenden Hydrazinoborane (Kap. I, 3), wenn man von der Sonderstellung des nichtplanaren 6-Ringsystems (Kap. III) absieht. Da nach (7) die Polarität der σ - und π -Bindung entgegengesetzt gerichtet ist, manifestiert sich der π -Bindungsanteil bei den Borazenen in einer weitgehend unpolaren BN-Beziehung³.

Wie Molekülmodellen zu entnehmen ist, scheitert eine ebenfalls denkbare Kompensation des Elektronendefizits am Bor durch das aromatische System der Phenylreste weitgehend an der gegenseitigen sterischen Behinderung der organischen Substituenten, die das Eindrehen des Phenylrings in die sp^2 -Ebene des B-Atoms nahezu vereitelt. Eine Verdrillung um $\sim 45^\circ$ erniedrigt die π -Bindung zwar nur um 30%; durch die starke sterische Behinderung überwiegt jedoch, in Übereinstimmung mit den chemischen Eigenschaften (vgl. Kap. III, 2) und physikalischen Daten derartiger Verbindungen, der negativ induktive Effekt.

Analog (6) konnte auch bei der 1:1 Umsetzung von $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NNH}_2$ mit $\text{PhB}(\text{NMe}_2)_2$ selbst bei Temperaturen von mehr als 200°C keine Umaminierung am B-benachbarten N-Atom (8a) beobachtet werden. Die Reaktion weicht nach (8b) (Versuch 32, vgl. auch Versuch 15)

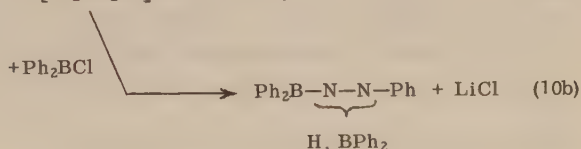
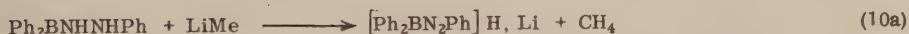
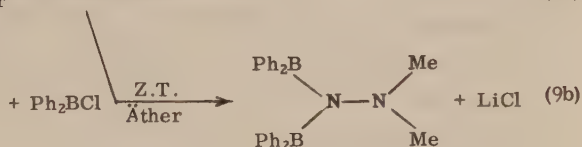


aus, indem neben unumgesetzten $\text{PhB}(\text{NMe}_2)_2$ das Bis-hydrazonoboran entsteht; dieses überraschende Ergebnis wird in Kapitel III 2a diskutiert.

b) Metallierung von Hydrazinoboranen und Umsetzung der "Salze" mit Ph_2BCl bzw. Me_3SiCl

Das Versagen des Umaminierungsprinzips bei der Darstellung geminaler Bis(diphenylboryl)-hydrazine kann durch eine Zweistufenreaktion wettgemacht werden, wie sie sich von der allerdings nur sehr schwach ausgeprägten Acidität des amphoteren Hydrazins her anbietet. Obwohl der saure Charakter der NH-Gruppe durch mesomere bzw. induktive Ligandeneffekte beeinflusst werden kann — nach den Ausführungen zu (7) wird dieser durch die Ph_2B -Gruppierung verstärkt —, sind für die Säure-Basen Reaktion extrem starke Basen wie LiMe erforderlich. Die resultierenden "Salze", die unter Methangasentwicklung nach (9a) und (10a) gebildet werden, stellen äußerst empfindliche Verbindungen dar, die man am besten gleich in Lösung weiterverarbeitet (vgl. Versuch 24). Trotz höherer BN-Bindungsordnung wird durch die günstige Polarisierung der LiN-Bindung (Mehrzentrenbindungen?) ein elektronischer Zustand am Stickstoffatom

erreicht, der die nucleophile Reaktion am Ph_2BCl , dessen Lewisacidität noch dazu gegenüber $\text{Ph}_2\text{BN}\ddot{\text{A}}\text{t}_2$ erheblich gesteigert ist, unter Knüpfung einer weiteren BN-Beziehung und Abspaltung von LiCl wieder ermöglicht (9b) und (10b) (Versuch 11, 13). Auch die Einführung des Me_3Si -Restes zum Beispiel in $\text{Ph}_2\text{BNHNMe}_2$ gelingt nach dieser Methode, wenn die Li-Verbindung (9a) mit Me_3SiCl im Molverhältnis 1:1 zur Umsetzung gebracht wird (Versuch 12).



Mit diesem leistungskräftigen Verfahren müssen allerdings schlechte Ausbeuten in Kauf genommen werden, die, bezogen auf LiMe , die 45% Grenze nie überschreiten und zum Teil nur 10% der Theorie erreichen (vgl. auch Kap. IV, 6c). Hauptsächlich muß für dieses Manko die metallierte Zwischenstufe und ihre ausgeprägte Zersetzungstendenz verantwortlich gemacht werden. Daß aber auch Nebenreaktionen der zweiten Stufe die Ausbeute drastisch beeinflussen können, demonstrieren die recht unterschiedlichen Werte von 26% und 10%, die bei Verbindung 8 und 9 (Tab. 1) trotz identischer Zwischenstufe (9a) erreicht werden. Weitere Einzelheiten über die Metallierungsreaktionen sind unter I,4e zu finden.

3. Physikalische Eigenschaften, Struktur, NMR- und IR-Spektren

Die nach den Gleichungen (1), (2), (4) sowie (8-10) dargestellten Verbindungen und einige ihrer physikalischen Eigenschaften gehen aus der Zusammenfassung der Tabelle 1 hervor. Alle Derivate sind weiß und kristallin; sie schmelzen meistens über 100°C ohne Zersetzung. Innerhalb einer homologen Reihe, wie sie z.B. von den Verbin-

Tabelle 1

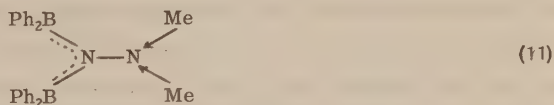
Nr.	Formel	Synth.	Fp. in °C	Ausb. %	μ (Debye)	Versuch
1	$\text{Ph}_2\text{BNHNHPh}$	a	89-90	97.6	1.62	1
2	$\text{Ph}_2\text{BNHNHCOPh}$	a	153 (D)	85.5		5
3	$\text{Ph}_2\text{BNHNHCOMe}$	a	115.5-120	90.8		6
4	$\text{Ph}_2\text{BNHNHPOPh}_2$	a	163-165	85.3		9
5	$\text{Ph}_2\text{BNHNHBPh}_2$	b	139.5-142	76.3		4
6	$\text{Ph}_2\text{BNHNMeBPh}_2$	b	92-94	82.2	1.84	2
7	$\text{Ph}_2\text{BNMeNMeBPh}_2$	b	125-126.5 (D)	68.6	1.73	3
8	$(\text{Ph}_2\text{B})_2\text{NNMe}_2$	c	123-125	26.4	f (c)	11
9	$\text{Ph}_2\text{B}(\text{Me}_3\text{Si})\text{NNMe}_2$	c	118 (D)	10.5		12
10	$[\text{Ph}_2\text{BNNPh}]_n\text{H, BPh}_2$	c		45.3		13
11	$\text{Ph}_2\text{BNHN}=\text{CPh}_2$	a	158-160	80.1	2.54	10
12	$\text{PhB}(\text{NHN}=\text{CPh}_2)_2$	d x)	ab 162.5 (D)	93.1 xx)		32

x) Die Verbindung wird auch analog Gleichung (37) erhalten (Versuch 15).

xx) bezogen auf $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NNH}_2$ a = Umsetzung nach (1)
b = " " (2)
c = " " (9, 10)
c = " " (8)

dungen 5-7 (Tab. 1) repräsentiert wird, fällt erwartungsgemäß dem am N nichtsubstituierten N,N'-Bis-diphenylborylhydrazin der höchste Festpunkt zu. Die Beobachtung bestätigt sich generell auch in der Reihe miteinander vergleichbarer 5- bzw. 6-gliedriger cyclischer Hydrazinoborane, doch ist hier im Gegensatz zu dem Beispiel 5-7 der Übergang zu den entsprechenden N unsubstituierten Derivaten von einem ungewöhnlich starken Ansteigen des Schmelzpunkts begleitet. Wie in Kap. III auseinandergesetzt, erklärt sich die anomal starke Erhöhung mit der von den übrigen cyclischen Gliedern abweichenden polymeren Zwitterionenstruktur, die der Substanzklasse zur Absättigung der B-Atome ausschließlich zur Verfügung steht, jedoch aus sterischen Gründen nur von dem am N nichtsubstituierten Ringverbindungen mit Erfolg angestrebt wird. Demgegenüber deutet der vergleichsweise niedere Festpunkt der Verbindung 7 (grundsätzlich gilt das gleiche auch für die Derivate 1 mit 4, Tab. 1) auf eine monomere Struktur hin, die für alle in der Tabelle 1 aufgeführten Substanzen laut kryoskopischer Molekular-

gewichtsbestimmungen zutrifft. Theoretisch erklärt sich dieses Verhalten sowohl durch die Rückbindung (7), die eine Basizitäts- bzw. Aciditätsabnahme an den N- bzw. B-Atomen verursacht, als auch mit dem gegenseitig abschirmenden Effekt der beiden Phenylgruppen am B-Atom, der die koordinative BN-Bindung verbietet. Aus diesem Grunde bleibt auch die mit der Assoziation parallel laufende drastische Abnahme der durchwegs guten Löslichkeit bei den nichtcyclischen Hydrazinoboranen aus. Lediglich von der mit Verbindung 7 (Tab. 1) strukturisomeren Verbindung 8 muß auf Grund konzentrationsabhängig gefundener Werte für das Dipolmoment die Bildung von Assoziaten angenommen werden. Die allerdings nicht besonders stark ausgeprägte Tendenz wird, wie aus den Modellvergleichen der beiden Isomeren hervorgeht, durch die in Bezug auf die Addition günstigere räumliche Verteilung von Me- und Ph_2B -Gruppen im Molekül offenkundig. Neben den sterischen Voraussetzungen wirkt sich außerdem die mit den gem. Anordnungen der Liganden verbundene Basizitätszunahme (induktiver Effekt!) am N-Atom der NMe_2 -Gruppe und die Aciditätsabnahme der Ph_2B -Substituenten (mesomerer Effekt!) vorteilhaft für die Aggregation aus (11). Leider stand für eine Bestätigung durch Molekulargewichtsbestimmungen in einer Konzentrationsreihe nicht



genügend Substanz zur Verfügung. Daß die beiden Verbindungen 7 und 8 (Tab. 1) sich strukturell zueinander tatsächlich wie Isomere verhalten — der Schmelzpunktsunterschied beträgt nämlich nur 2°C —, beweist sowohl die fehlende Identität der IR- und ^1H NMR- (Tab. 3) Spektren untereinander als auch eine enorme Depression des Mischschmelzpunkts der Substanzen. Darüberhinaus erreicht bei Verbindung 8 (Tab. 1) die chemische Verschiebung des Me-Signals mit -2.5 ppm einen Wert, der ausschließlich mit einer NMe_2 -Gruppe zu vereinbaren ist und deshalb zugleich als Strukturbeweis gelten muß.

Da Umlagerungen bislang nach dem Zweistufenschema (9a, b) nicht beobachtet wurden, stellt sich die Frage nach der Struktur nur bei solchen Derivaten, die durch Metallierung von Hydrozinoboranen mit nichtidentischen Substituenten in $\text{N.N}'$ -Stellung gewonnen werden konnten. Ein derartiger Fall wird mit der Substitutionsreaktion an der Verbindung 1 (Tab. 1) nach Gleichung (10a, b) demonstriert. Jede der beiden NH-Gruppen der Ausgangssubstanz erfährt durch den mesomeren Effekt des jeweiligen Nach-

barliganden (Ph_2B bzw. Ph) ein in Bezug auf die Säure-Basen-Beziehung günstige Aktivierung, so daß prinzipiell 2 Möglichkeiten für die Substitution offenstehen. Über die Zusammensetzung des Endprodukts, das vom Kräfteverhältnis der Substituenteneffekte her bestimmt wird, konnten weder die Spektren noch das reaktive Verhalten der Verbindung 10 (Tab. 1) eindeutig Aufschluß geben. Vielleicht weist aber das verhältnismäßig große Schmelzintervall der Verbindung auf ein Isomere ngemisch hin.

Eine Problemstellung ganz ähnlicher Art ergibt sich aber auch für die Struktur der durch Umaminierung dargestellten Verbindungen 1 mit 4 der Tabelle 1; das Verschwinden der δNH_2 -Schwingung im IR-Spektrum (für PhCONHNH_2 liegt diese z.B. bei 1587 cm^{-1}) nach Einführung der Ph_2B -Gruppe in das Molekül kann nur mit deren ω -Stellung am N-Atom des Phenyl- bzw. Acylhydrazins vereinbart werden. Auch aus reaktionsmechanistischer Sicht heraus erscheint dieses Ergebnis als das einzig sinnvolle, da Phenyl- und Acylliganden auf das α N-Atom einen in Bezug auf die Umaminierungsreaktion desaktivierenden Einfluß ausüben und die Substitution dort verbieten (vgl. Kap. I, 2).

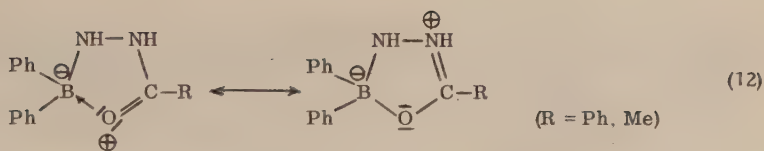
Nach den Aussagen der IR-Spektren bedarf aber das Strukturbild der Acylderivate 2 und 3 noch einer Korrektur. Die CO-Valenzschwingung von Benzoyl- bzw. Acetylhydrazin, etwa bei 1666 cm^{-1} gelegen, erfährt nämlich in den beiden Diphenylborylderivaten eine deutliche Verschiebung zu kleineren Wellenzahlen, während gleichzeitig bei 1539 bzw. 1563 cm^{-1} eine weitere Bande erscheint, die mit ziemlich großer Wahrscheinlichkeit der CN-Doppelbindung zugerechnet werden kann (Tabelle 2). Die beiden

Tabelle 2

Nr.	Formel	$\tilde{\nu}_{\text{C=O}} \text{ cm}^{-1}$	$\tilde{\nu}_{\text{N=C}} \text{ cm}^{-1}$
13	PhCONHNH_2	1666	1562
2	PhCONHNHBPh_2	1576	1539
3	MeCONHNHBPh_2	1599	1563
11	$\text{Ph}_2\text{C=NNHBPh}_2$	--	1570

Befunde lassen sich befriedigend nur mit einer 5-Ring-Zwitterionenstruktur, wie sie mit (12) durch Grenzformeln beschrieben wird, erklären. Durch das intramolekulare (das Molekulargewicht zeigt keine Assoziation an!) Einkordinieren des Sauerstoffatoms

in die Lücke am Bor, das von sterischen Faktoren nicht wesentlich beeinträchtigt wird, strebt das B-Atom einen Sättigungsgrad an, der ihm nach (7) auf Grund nicht allzustark



ausgeprägter Donoreigenschaften der verhältnismäßig stark elektronegativen NH-Gruppe versagt bleiben muß. Die Stabilität des inneren Komplexes wird zwar entscheidend, jedoch nicht ausschließlich vom aciden Charakter des Boratoms geprägt. Die Meßdaten der Tabelle 2 deuten unmißverständlich darauf hin, daß der carbonylständige, organische Ligand stärker als erwartet in das Geschehen eingreift. Wegen der weitgehenden Identität der Boratome in den beiden Acylhydraziden 2 und 3 (Tab. 2) kann dieser Einfluß direkt an der Änderung der Bindungsordnung der Carbonylgruppe verfolgt werden.

Auf Grund der stärkeren bathochromen Verschiebung der C=O-Valenzschwingung, muß dem Komplex der Benzoylverbindung 2 eindeutig eine starke B-O-Bindung zugestanden werden. Die entgegen den Erwartungen gleichzeitig beobachtbare Verminderung der C=N-Bindungsordnung kann befriedigend durch die Annahme weitgehend mesomerer Wechselbeziehungen zwischen C=N- und Phenylrest erklärt werden, wobei dem aromatischen Liganden eine ursprünglich im Säurehydrazid nicht vorhandene Donorfunktion zufällt. Dieses Ergebnis ist umso bemerkenswerter, als Richtung und Art des Effekts beim Phenylrest in hohem Maße vom ungesättigten B-Atom über das O-Atom hinweg beeinflusst werden kann. Die zwar gleichgerichtete, aber nur induktive Wirkung der Me-Gruppe in Verbindung 3 (Tab. 1) bringt zwangsweise die Säureamidmesomerie auf Kosten der BO-Bindung wieder stärker ins Spiel, wodurch die C=O-Bindungsordnung einen höheren Wert als bei Verbindung 2 (Tab. 1) erreicht. Das Ansteigen der C=N-Wellenzahlen geht allerdings auf die größere Elektronegativität des O-Atoms gegenüber der Phenylgruppe zurück. Die Bedeutung von zu (12) ähnlichen Strukturen, die ohne Zweifel bei der Umsetzung von Acylhydraziden mit Bis(dimethylamino)-alkylboranen durchlaufen werden, für den weiteren Reaktionsablauf ist, wie aus Kapitel IV, 4 hervorgeht, evident.

In die Zusammenstellung der Tabelle 3 wurden auch ^{11}B - und ^1H -NMR Daten von solchen nichtcyclischen Hydrazinoboranen mitaufgenommen, deren Darstellung jedoch erst den in Kapitel III bzw. IV aufgeführten Versuchen entnommen werden kann. An dem Ergebnis für die chemische Verschiebung B-ständiger Methylprotonen der Verbindung 15

Tabelle 3

Nr.	Formel	^{11}B	Lsm. ^{x)}	^1HMe	^1HNH
3	$\text{Ph}_2\text{BNHNHCOMe}$		CCl_4	-1,58	-6,35
5	$\text{Ph}_2\text{BNHNHPh}$	-38,1	"		
6	$\text{Ph}_2\text{BNHNMeBPh}_2$	-39,7	"	-3,16	-6,58
7	$\text{Ph}_2\text{BNMeNMeBPh}_2$		"	-3,19	
8	$(\text{Ph}_2\text{B})_2\text{NNMe}_2$		"	-2,5	
14	$(\text{PhBNMe}_2)_2\text{NH}$	-32,6	"	(-2,56)	(-3,43)
15	$(\text{MeBNMe}_2)_2\text{NH}$	-33,8	"	-0,23-2,65	
16	$\text{PhB}(\text{NMe}_2)\text{NHNHPh}$		"	-2,63	-4,35-4,98
17	$\text{PhB}(\text{NHNHPh})_2$		DCCl_3		-5,2

x) Lösungsmittel.

Angaben in ppm (gemessen gegen internen TMS- bzw. BF_3OEt_2 -Standart).

Die Angaben in Klammern beziehen sich auf externen Standart.

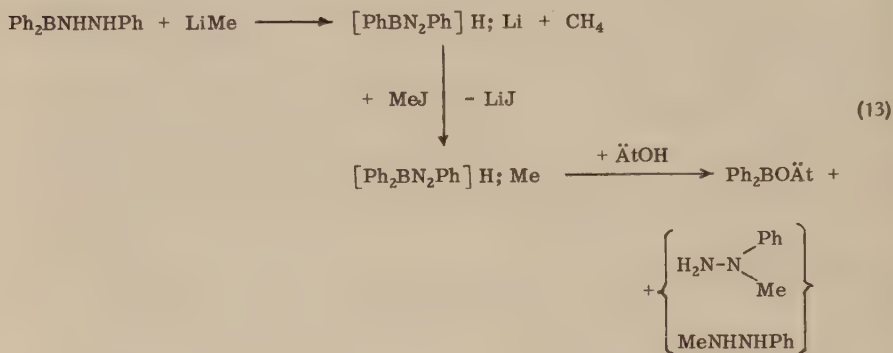
(Tab. 3) fällt zunächst auf, wie wenig diese etwa von den entsprechenden Werten der cyclischen Derivate 25 und 23 (Tab. 7) trotz recht unterschiedlicher Molekülstruktur abweicht. Mit ähnlich niedrigen Streuungen, die weniger als 0,3 ppm betragen, überraschen auch die Meßdaten N-ständiger Methylprotonen bei den Verbindungen 6 bzw. 7 (Tab. 3) und den zwei in Kapitel IV 2, 3 beschriebenen 5-Ringsystemen sowie ihren Derivaten (Kap. III, 5 f; Kap. V, 2a, b). Umso deutlicher rücken dagegen die Methylsignale der entsprechenden Verbindungen des nichtplanaren Cyclotetrazadiborins nach höheren Feldstärken — sieht man von solchen Singulett- ab, die ihre Sonderstellung einer intramolekularen NH-Brückenbindung verdanken (Kap. III, 3) — und überschneiden sich zum Teil sogar mit dem für die NMe_2 -Gruppierung charakteristischen Bereich. Der beachtliche Unterschied zwischen diesen Singulett- und den Dublettsignalen in den vom MeNHNH_2 ableitbaren Sechsringverbindungen, der besonders beim Derivat 19 (Tab. 7) wegen vergleichbarer Bedingungen (interner Standart; CCl_4 als Lösungsmittel) sehr aufschlußreich ist, demonstriert, wie empfindlich die Methylgruppe vom Bindungszustand des benachbarten N-Atoms beeinflußt wird. Da Anhaltspunkte für einen NH-Brückenmechanismus weder bei nichtcyclischen- noch Fünfringderivaten gefunden werden konnten, müssen die ähnlich stark ausgeprägten chemischen Verschiebungen des N-Methylsignals in den beiden Substanzklassen ernsthaft als Folge einer Rückbindung des freien Elektronenpaares vom nunmehr sp^2 -hybridisierten Stickstoff zum B-Atom

diskutiert werden [vgl. (7)]. Mit der erforderlichen Planarität der B- und N-Bindungsebenen erwachsen den Molekeln gegenüber nichtplanare Formen allerdings zusätzlich ungünstige Konstellationen, deren Auswirkung auf die Lage des Signals [vgl. die drei Singulettts bei $(\text{MeBNMeNMe})_2$, Kap. III, 3] aber von diesem Effekt überkompensiert werden kann.

Auch die Ergebnisse der ^1H NMR-Spektroskopie für die NH-Protonen nichtcyclischer Hydrazinoborane lassen sich nur durch die Annahme höherer BN-Bindungsordnungen sinnvoll interpretieren und verstehen. Wie den enormen Unterschieden zwischen den einzelnen H-Signalen in Tabelle 3 und 7 zu entnehmen ist, wird das H-Atom durch seine unmittelbare Nachbarschaft zum π -Bindungssystem erwartungsgemäß besonders stark von Veränderungen des Bindungszustands am Stickstoff (π -Bindung und Hybridisierung) beeinflusst. So unterbieten z.B. die Verbindungen 3 und 6 (Tab. 3) sogar noch die Werte des H-Singulettts bei den Derivaten 19 und 23 (Tab. 7). Während letztere aber auf NH-Brückenbindungen hinweisen (siehe oben; Kap. III, 3), scheidet eine derartige Annahme für die Derivate 3, 6, 16 und 17 (Tab. 3) auf Grund von Molekulargewichtsbestimmungen (denkbar sind hier nur intermolekulare Bindungsbeziehungen!) als Erklärung mit Sicherheit aus, so daß die bei verhältnismäßig tiefen Feldstärken erscheinenden Signale dieser Verbindungen wiederum nur der Rückbindung anzulasten sind. Diese Folgerung läßt sich eindrucksvoll durch die deutlich geringere NH-Verschiebung beim Derivat 14 (Tab. 3) stützen (die ^1H -Linie von 15 (Tab. 3) war im Spektrum nicht mit Sicherheit festzulegen), da die "Rückkopplung" zum B-Atom in diesem Molekül weit besser von den stärker basischen NMe_2 -Liganden übernommen werden kann. Deshalb findet man das Signal in einem Bereich des Spektrums, der etwa dem durch keine derartigen Effekte belasteten und daher völlig "normal" liegenden H-Quadruplett der Verbindungen 19 und 23 (Tab. 7) oder etwa dem Singulett des freien Dimethylhydrazins entspricht. Folgerichtig bleiben daher nach Tabelle 3 auch die ^{11}B -Verschiebungen der Verbindungen 14 und 15 hinter denen der Substanzen 5 und 6 zurück. Allerdings kann der Doppelbindungscharakter in der BN-Bindung nicht darüber hinwegtäuschen, daß die Absättigung des B-Atoms nur ein unbefriedigendes Maß erreicht. An dieser Stelle sei noch auf das ^{11}B NMR-Spektrum der Verbindung 6 (Tab. 3) hingewiesen, in dem für die zwei zu erwartenden Emissionslinien nur ein einziges, allerdings breites Signal beobachtet wird.

Eine in Bezug auf die Metallisierbarkeit analoge Aktivierung, wie sie nach (7) vom B-Atom ausgeht, erfahren N-Atome auch durch mesomere Wechselwirkung mit benachbarten, "ungesättigten" organischen Liganden (der CN-"Doppelbindungscharakter" bei

Säurehydraziden und im Phenylhydrazin ist hinreichend bekannt! Vgl. auch Tabelle 2). Schon bei der Erörterung der Struktur des Reaktionsprodukts 10 (Tab. 1) wurde auf diese wahrscheinlich als Isomerengemisch vorliegende Substanz hingewiesen. Entsprechende Versuche (13), die eine Ermittlung der Stellung von Ph_2B - und Ph -Rest im $\text{Ph}_2\text{BNHNHPh}$ zum Ziele hatten, scheiterten an den Trennschwierigkeiten des entstandenen Methylphenylhydrazingemischs.



Aus ^1H -NMR-Spektren läßt sich ein Hinweis für die Beispiele 3 und 17 (Tab. 3) — von 1, 2 und 4 (Tab. 1) liegen keine brauchbaren Messungen vor — entnehmen. Die Tatsache, daß jede der beiden Verbindungen nur ein einziges NH-Signal zeigt, deutet unmißverständlich auf weitgehend gleichstarke Effekte in den jeweiligen Molekülen hin. Die Richtigkeit der Folgerungen wird durch die beiden H-Singulets der Verbindung 16 (Tab. 3), die sich von 17 nur durch den Austausch eines PhNHNH -Restes gegen die NMe_2 -Gruppe unterscheidet, voll bestätigt. In Analogie zu den Beobachtungen beim Derivat 14 (Tab. 3; siehe weiter oben!) übernimmt auch hier die NMe_2 -Gruppe anstelle von NH bevorzugt die Rückbindung zum B-Atom, so daß das bei höheren Feldstärken beobachtete Signal eindeutig dem B-benachbarten NH-Liganden zugesprochen werden muß.

Wegen der außerordentlich bandenreichen IR-Spektren im Bereich von 1200-1500/cm ist eine genaue Zuordnung der BN-Valenzschwingung nicht eindeutig gegeben.

4. Chemische Eigenschaften

a) Allgemeine Bemerkungen

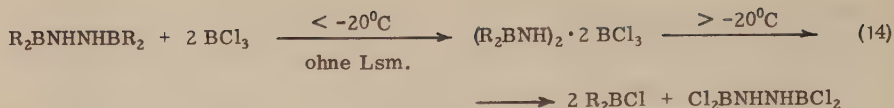
Die beschriebenen nichtcyclischen Hydrazinborane stellen farblose Festkörper dar, die mit Ausnahme von $\text{Ph}_2\text{BNHNHCOMe}$ gute Kristallisationseigenschaften aufweisen. In protonenaktiven Lösungsmitteln unterliegen sie einer raschen Solvolyse ($\text{Ph}_2\text{BNMeNMeBPh}_2$ hydrolysiert wegen der schlechten Benetzbarkeit nur sehr langsam); weniger stark ausgeprägt ist im allgemeinen ihre Luftempfindlichkeit. Die bei der Verbrennungsanalyse auftretenden Unregelmäßigkeiten, die für weitgehend mit Ph_2B - und Ph -Liganden substituierte Hydrazine (z.B. Verbindung 10, Tab. 1) charakteristisch sind, erklären sich mit der verstärkten Bildung von B_4C und $(\text{BN})_x$. Durch Anwendung spezieller Verbrennungsverfahren — sie beschränken sich aus reaktionstechnischen Gründen allein auf die CH-Bestimmungen — werden allerdings recht befriedigende C-Werte erreicht. Abweichungen ganz ähnlicher Art kann man ebenfalls bei den Verbindungen $\text{Ph}_2\text{BN}_2\text{COPh}$ (Kap. II) und $[(\text{PhBNMe})_2\text{N}]_2\text{Fe}$ (Kap. V) beobachten.

Da über das chemische Verhalten der nichtcyclischen Hydrazinborane durch die Arbeiten von H. Nöth¹ schon ausführliche Informationen vorliegen, beschränkt sich die Zahl der Versuche mit elektrophilen und nucleophilen Agenzien auf wenige Beispiele. Daneben konnte aber in der Metallisierbarkeit der Verbindungsklasse ein Reaktionsprinzip gefunden werden, das unter anderem als äußerst nützliches Hilfsmittel für die Synthese sonst unzugänglicher Derivate von Bedeutung ist (Kap. I, 2b).

Der Additions- bzw. Additions-Eliminierungsmechanismus der Reaktionen setzt im Gegensatz zum Reaktionsgeschehen bei der Metallierung eine Lücke am Boratom bzw. ein freies Elektronenpaar am Stickstoff voraus (vgl. Kap. I, 2a; III, 2a!). Naturgemäß kommt aber die unterschiedliche Elektronegativität der beiden Atome einer erforderlichen Aufrichtung der BN-Doppelbindung, die unter dem Einfluß des Reaktionspartners und des Lösungsmittels bewirkt wird, besonders entgegen.

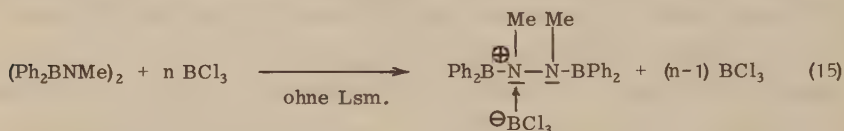
b) Reaktion mit BCl_3

N,N' -Bisborylderivate des unsubstituierten Hydrazins reagieren mit BCl_3 in Abwesenheit eines Lösungsmittels unter Bildung von lediglich bei tiefen Temperaturen beständigen 1:2-Addukten; ab etwa -20°C zerfallen diese rasch in Dialkylborchlorid und hochpolymeres N,N' -Bis(dichlorboryl)hydrazin (14)¹. Bei Verwendung eines Solvens



schon unterhalb dieser Temperatur ein.

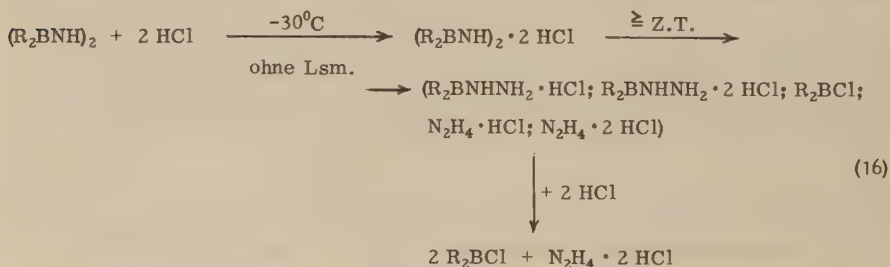
Wesentlich stabiler sind derartige Additionsverbindungen, wenn die Basizität der N-Atome z.B. durch Methylgruppen erhöht wird. So bildet $\text{Ph}_2\text{BNMeNMeBPh}_2$ unter analogen Bedingungen mit einem Mol BCl_3 ein Derivat, das sich erst am Schmelzpunkt ($= 95^\circ\text{C}$) zu weiter nicht untersuchten Reaktionsprodukten zersetzt (15) (Versuch 16).



Die Anlagerung von einem zweiten Mol Borhalogenid wird, wie aus dem Molekülmodell hervorgeht, durch die sterischen Verhältnisse der Verbindung stark erschwert.

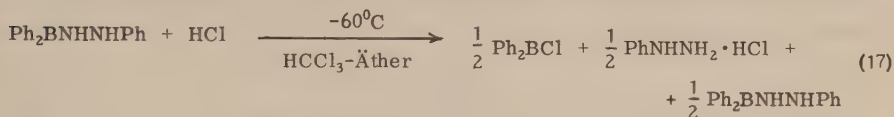
c) Reaktion mit HCl

Analog dem Verhalten gegenüber BCl_3 addieren N,N'-Bisborylhydrazine nur unter Ausschluß von Lösungsmitteln und Temperaturen von etwa -30°C 2 Mol HCl. Die Addukte zersetzen sich jedoch bei Zimmertemperatur zu einem komplexen Gemisch verschiedener Spaltprodukte, das nach Aufnahme zweier weiterer Mole HCl schließlich nur mehr aus Dialkylborchlorid und $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2 \text{HCl}$ besteht (16) ¹. Die Gegenwart eines Lösungsmittels

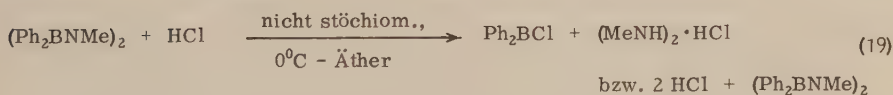
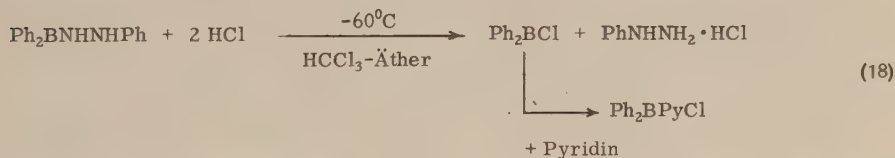


führt selbst bei tiefen Temperaturen wiederum sofort zur Spaltung der Ausgangsverbindungen. Einen derartigen, durch Solvolyseeffekte bestimmten Reaktionsablauf findet man außerdem bei der Umsetzung nach (14) und in dem System $(\text{PhBNHNH})_2 - \text{HCl}$ (Kap. III, 5e).

Durch entsprechende Versuche mit den in Tabelle 1 aufgeführten Derivaten konnte das reaktive Verhalten der Verbindungsklasse nach (16) erneut bestätigt werden. Dem-entsprechend läßt sich z.B. bei der Umsetzung von $\text{Ph}_2\text{BNHNHPh}$ mit ätherischer HCl in Chloroform als Lösungsmittel auch bei -70°C kein Addukt fassen (17) (Versuch 18, vgl. auch Versuch 17). Da in dem System das freie Phenylhydrazin die stärkste Base

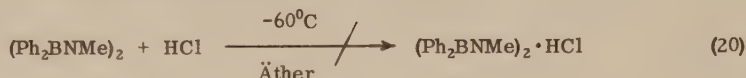


repräsentiert, kommt es zur sofortigen Bildung des schwerlöslichen Hydrochlorids, und die Hälfte der eingesetzten Ausgangsverbindung kann wieder unverändert aus dem Reaktionsgemisch isoliert werden. Die quantitative Spaltung der Verbindung — sie wird durch die Stöchiometrie der Gleichung (18) (Versuch 19) erreicht — erleichtert vor allem die zur Identifizierung erforderliche Abtrennung des Diphenylborchlorids als Pyridinaddukt $\text{Ph}_2\text{BCl} \cdot \text{Py}$. Wie aus Gleichung (19) (Versuch 20) hervorgeht, läßt sich



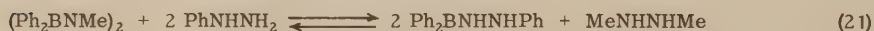
entgegen den Erfahrungen in der Cyclotetrazadiborin-Reihe (Kap. III, 5 e) eine günstigere Beeinflussung der Stabilitätsverhältnisse von HCl -Addukten durch N-ständige Methylgruppen nicht mehr beobachten; $(\text{Ph}_2\text{BNMe})_2$ reagiert mit ätherischer HCl bei Zimmertemperatur wie $(\text{Ph}_2\text{BNH})_2$ nur unter Spaltung, wobei die Bildung B-haltiger Bruchstücke analog (16) ausbleibt. Obwohl zur endgültigen Interpretation noch die Ergebnisse entsprechender Versuche an permethylierten Borylhydrazinen ausstehen, liegt es nahe, die mangelnde Additionsneigung der Verbindung — selbst unter den Bedingungen von Gleichung (20) (Versuch 21) — in erster Linie mit den sterischen Gegebenheiten am Molekül in Zusammenhang zu bringen. Auf die freie, solvolysierte Säure reagieren aber,

wie die Versuche bei den Tetraza-cyclodiborinderivaten ergaben ($[\text{HBNMeNMe}]_4 \cdot 2 \text{HCl}$ und $[\text{MeBNMeNMe}]_2 \cdot 3 \text{HCl}$ in Kapitel III 5 e nehmen eine Sonderstellung ein!), sowohl die Hydrazinborane als auch deren Salze empfindlich unter Spaltung. Das Ausmaß mit dem der BN-Doppelbindungscharakter das Reaktionsverhalten mitbestimmt, muß durch weiteres Material geklärt werden. Es überrascht deshalb, an das allgemeine reaktive Verhalten der Verbindungsklasse anknüpfend, daß sich selbst bei -60°C keine Addition nach (20) erzwingen läßt (Versuch 21).



d) Reaktion mit PhNHNH₂

In dem Boratom verfügen die Hydrazinborane über ein stark elektrophiles Zentrum, das die Verbindungsklasse einer Reaktion mit nucleophilen Agenzien unter Entbindung des Hydrazinliganden besonders leicht zugänglich macht. Die Analogie zum Verhalten der Aminborane (vgl. Kap. III, 2 a) läßt den Ablauf der Gleichgewichtsreaktion über den Additions-Eliminierungsmechanismus auch hier als sicher erscheinen. Von den vielen Möglichkeiten der nucleophilen Substitution greift Gleichung (21) mit der Umsetzung von $(\text{Ph}_2\text{BNMe})_2$ und PhNHNH₂ (Molverhältnis 1:2; das αN -Atom im PhNHNH₂ ist einer nucleophilen Reaktion am Ph_2B -System nicht zugänglich! Vgl. Kap. III, 2a) ein für die

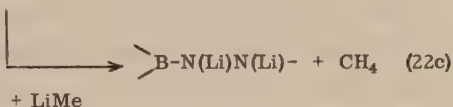
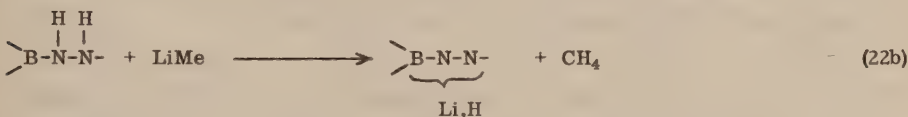
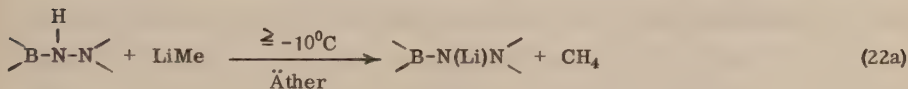


monofunktionellen Hydrazinborane typisches Beispiel heraus. Da die Reaktionsprodukte durch Umaminierung von $\text{Ph}_2\text{BN}\ddot{\text{A}}\text{t}_2$ leichter zugänglich sind, kommt dieser Synthesemöglichkeit verständlicherweise kein präparatives Interesse zu; außerdem läßt sich das bei der Umsetzung mit dem Aminoboran im Gleichgewicht befindliche $\ddot{\text{A}}\text{t}_2\text{NH}$ auf Grund des niedrigeren Siedepunkts besser aus dem Gemisch abtrennen. Im Gegensatz zu den Bishydrazinboranen, bei denen unter anderem die Bildung cyclischer Verbindungen zu erwarten ist, kann zur Gleichgewichtsverschiebung bei den monofunktionellen Derivaten der nucleophile Reaktionspartner auch im Überschuß eingesetzt werden; von wenigen Ausnahmen abgesehen (z.B. beim PhNHNHBPPh₂; vgl. (3a)) entstehen dabei unter den Bedingungen immer nur N,N'-Bis(diphenylboryl)derivate (vgl. Kap. III, 2 a).

e) Reaktion mit LiMe

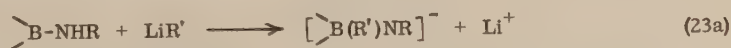
Hydrazinborane reagieren, soweit sie noch über unsubstituierte NH-Gruppen verfügen,

mit LiMe unter Methangasentwicklung zu N-metallierten Derivaten ab (22 a, b, c), denen als reaktionsfreudige Zwischenprodukte für weitere Synthesen eine wichtige Rolle zukommt (Kap. I, 2 b, Kap. II, 2, Kap. V, 2a, 3b). Die Ausbeuten der irreversibel ablaufenden Säure-Basebeziehung, aus der jeweils entwickelten Gasmenge ermittelt, errei-



chen durchschnittlich Werte von 70-75% der Theorie. Als Reaktionsmedium bewährt sich Äther selbst bei der Darstellung dimetallierter Derivate (22c), obgleich deren Löslichkeit gegenüber den "Monolithiumsalzen" mitunter erheblich abfällt. Die Reaktionskinetischen Verhältnisse der Metallierungsreaktionen ermöglichen, wie den Umsetzungsprodukten der nach (22b) gewonnenen "Lithiumsalz"-Lösungen entnommen werden kann, die partielle Substitution der beiden N-ständigen H-Atome durch das Metall. (Über die Stellung des Li-Atoms in unsymmetrischen Monolithium-hydrazinboranen siehe Kap. I, 3.)

Die stets bei 0°C durchgeführten Metallierungsversuche lassen in vielen Fällen an der Eintropfstelle intensive Farbeffekte erkennen, die mit der sofort einsetzenden Gasentwicklung jedoch sehr schnell wieder verschwinden (nach beendeter Umsetzung sind die Gemische schwach gelb bis orange!). Nur unter -10°C — hier ist eine Methangasentwicklung nach (22 a, b, c) im allgemeinen nicht zu beobachten — bleibt die Farbe der Reaktionsgemische über längere Zeit unverändert. Möglich scheint eine vorgelagerte Addition des metallorganischen Reagens nach (23a)



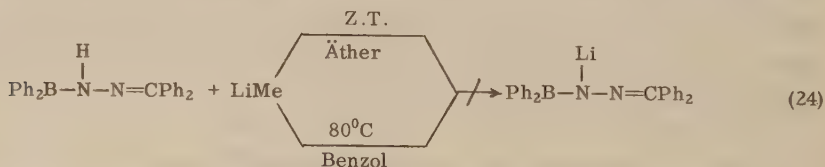
der die Methaneliminierung folgt (23b):



So zeigt beispielsweise das System $\text{Ph}_2\text{BNHNHPh} - 2 \text{ LiMe} - \text{Äther}$ bei -60°C ohne nennenswerte Gasentwicklung kräftige Rotfärbung, die mit steigender Erwärmung zunächst scharf nach moosgrün und dann wieder nach rot umschlägt. Ab -10°C verblaßt die Lösung unter kräftiger Methangasentbindung nach zartgelb. Zuweilen werden aber, wie beim $\text{Ph}_2\text{BNHNHCOPh}$, auch bei 0°C starke Farbeffekte in Abhängigkeit von der zutropften Menge an LiMe-Lösung beobachtet. Ohne weiteren Untersuchungen vorgreifen zu wollen, liegt es nahe, Molekülbeziehungen (σ - bzw. charge transfer-Komplexe?), denen in dem komplizierten Reaktionsgeschehen eine entscheidende Bedeutung zukommen muß, für die Farbphänomene verantwortlich zu machen.

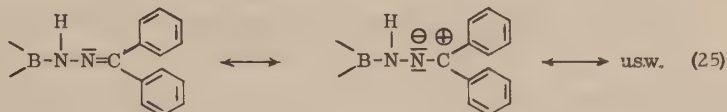
Die metallierten Hydrazinoborane stellen äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindliche, in diesem Zustand vermutlich nahezu farblose Festkörper dar. Da sie sich von Nebenprodukten nur ungenügend abtrennen lassen und zudem bei der Verbrennungsanalyse große Unregelmäßigkeiten zeigen — störende Bildung von Lithiumcarbiden und -nitriden — mußte auf eine genauere Charakterisierung verzichtet werden. Trotzdem lassen sich jedoch die Bruttoformeln der Lithiumhydrazinoborane, wie sie aus den Gleichungen (22a, b, c) hervorgehen, vor allem durch den Borgehalt der Produkte sowie durch die Folgeprodukte der metallierten Verbindungen (zum Beispiel mit Ph_2BCl nach 9b, 10b) hinreichend erhärten, wenngleich die Frage nach der Molekülgröße wegen zu schlechter Lösungseigenschaften offenbleibt; z.B. ergibt sich für das dimetallierte Benzoylhydrazino-diphenylboran ($\text{Ph}_2\text{BN}(\text{Li})\text{N}(\text{Li})\text{COPh}$): $B_{\text{gef}} = 2.90\%$ ($B_{\text{theo}} = 3.46\%$). Li wurde qualitativ nachgewiesen, außerdem enthielt das Produkt kein Chlor. Die bis 300°C nicht schmelzende, altrosafarbene Substanz zeigt dabei beachtliche thermische Stabilität (ab $\sim 300^\circ\text{C}$ Zersetzung!).

Im Gegensatz zu den Hydrazinoboranen läßt sich das N-ständige H-Atom im Hydrazinoboran 11 (Tab. 1) mit LiMe selbst unter drastischen Bedingungen, wie Erhitzen des Substanzgemischs in siedendem Benzol, nicht mehr zur Reaktion bringen (24).



Die Ausgangsverbindung kann nach Zugabe von Ph_2BCl , das mit LiMe zu LiCl und Ph_2BMe (nicht isoliert) abreagiert, nahezu quantitativ zurückgewonnen werden (Versuch 22 und 23). Gleiches gilt für das 2,5-Diphenyl-1-oxa-3,4-diaza-2-bora-

cyclopenten(3) (Kap. IV, 4). Diese Ergebnisse überraschen aber umso weniger, als eine Desaktivierung der NH-Gruppe durch das unmittelbar benachbarte -N=C-Ph- Strukturelement in beiden Verbindungstypen zu erwarten war. Auf Grund der Elektronegativitätsverhältnisse muß eine Elektronendelokalisation innerhalb des konjugierten Systems zwangsläufig zu einer negativen Partialladung am $\beta\text{N-Atom}$ führen (25), die ausreicht, um die Acidität und folglich die Reaktivität der NH-Gruppe entscheidend zu beeinflussen.



Darüberhinaus ist wahrscheinlich auch der elektrostatischen Abschirmung des Reaktionszentrums einige Bedeutung zuzumessen. Eine Addition von LiMe an die CN-Doppel- bindung, gegen die alle Beobachtungen sprechen, kann auf keinen Fall als Ursache für das Versagen der Reaktionen (24) angenommen werden, da die Metallierung auch mit überschüssigem Li-Reagens ausbleibt.

II. Versuche zur Darstellung von Boryldiazenen

1. Allgemeine Bemerkungen

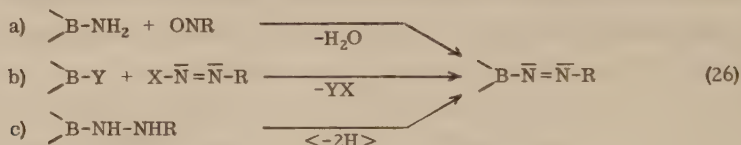
Die Zahl anorganischer Diazenverbindungen nimmt sich neben den organischen Diazenen noch immer recht bescheiden aus. Zu den bekanntesten Vertretern dieser Gruppe zählen die Unterdisalpetrige Säure (Salze, Ester), Dikaliumdiazendisulfonat und das Difluordiazene; gesichert ist inzwischen auch die Existenz des allerdings nur bei tiefen Temperaturen beständigen Diimids (HN=NH)⁴.

Der Anstoß zu unseren Untersuchungen ging von Arbeiten aus, die H. Bock und G. Rudolph⁵ über die Darstellung der ersten Phosphonyldiazene-Derivate bereits 1961 veröffentlichten [z.B. $(\text{KO})_2\text{P(O)-N=N-P(O)(OK)}_2$, hellrot, Z.P. $> 300^\circ\text{C!}$]. Die thermische Stabilität der Diazene wird hauptsächlich von der Bindungsstärke zwischen N-Atom und Ligand bestimmt. Stark elektronegative Substituenten und solche, die mesomere Beziehungen mit dem freien Elektronenpaar des benachbarten N-Atoms eingehen, führen wegen der damit verbundenen Bindungsverfestigung zu besonders beständigen Derivaten (Difluordiazene - Azobenzol!) Mesomere Strukturen sind auch mit dem sp^2 hybridisierten B-Atom als Ligand möglich (unbesetztes P_z -Orbital): $\text{:B-N=N-} \longleftrightarrow \text{:B}^{\ominus}=\text{N}^{\oplus}=\text{N-}$.

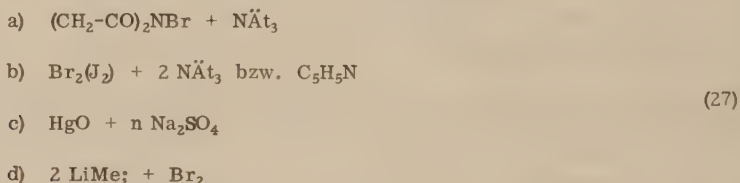
Boryldiazene sollten demnach zu den stabilen Vertretern zählen.

2. Versuchsergebnisse

Zur Darstellung von Boryldiazenen bieten sich drei Reaktionswege an (26a, b, c):



Den größten Erfolg versprach die Oxidation nach (26c) mit den in Kap. I bzw. III beschriebenen Derivaten $\text{Ph}_2\text{BNHNHPh}$, $\text{Ph}_2\text{BNHNHCO(Ph)}$, $\text{Ph}_2\text{BNHNHPO(Ph)}_2$, $(\text{Ph}_2\text{BNH})_2$ und $\text{PhB(NMe}_2\text{)NHNHPh}$. Als Oxidationsmittel fand neben Br_2 , J_2 und HgO auch das bei den Bockschens Arbeiten⁵ bereits mit großem Erfolg eingesetzte N-Bromsuccinimid Verwendung (27a - d). Die Borylhydrazine wurden jeweils in Benzol, Äther bzw. HCCl_3 gelöst oder aufgeschlämmt und bei Zimmertemperatur unter kräftigem Rühren zur Reaktion gebracht. Bei den Umsetzungen nach (27a-c) entstehen als Reaktionsprodukte auch HBr , HJ und H_2O .

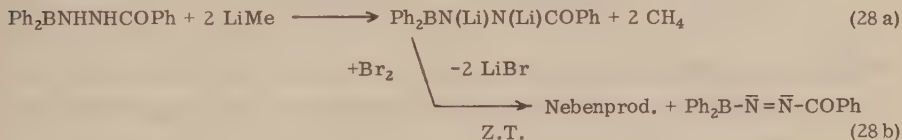


Durch Zugabe von tertiären Aminen bzw. wasserfreiem Na_2SO_4 wurde versucht diese abzufangen (Salz- bzw. Hydratbildung!) und so einer Reaktion mit der BN-Bindung zu entziehen.

Die Anwendung der Methoden (27a-c) führte trotz dieser Vorsichtsmaßnahmen in keinem einzigen der untersuchten Beispiele zum gewünschten Erfolg. Ebenfalls negativ verliefen zahlreiche, unter stark abgeänderten Reaktionsbedingungen wiederholte Versuche. Bei einigen waren nach dem Zutropfen des Oxidationsmittels kurzfristig auftretende intensive Farberscheinungen zu beobachten. Der Schluß, daß in den angesprochenen Reaktionen die Stufe von Boryldiazenen durchlaufen wird, liegt nahe. Eine exakte analytische Bestimmung der Reaktionsprodukte mußte im Hinblick auf die Zielsetzung

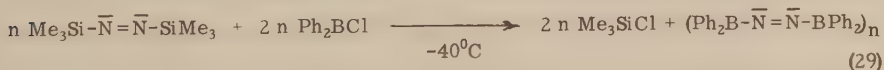
ausnahmslos unterbleiben. In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, daß sich die Oxidationsverfahren (27a-c) auch bei der Darstellung von Silyldiazenen als völlig unbrauchbar erwiesen (U. Wannagat und C.R. Krüger ⁶).

Ein Verfahren, von den eben genannten Autoren später erfolgreich auf die Silylhydrazin-oxidation angewandt, bot sich mit der zweistufigen Methode (27d) an. Das Ausgangsmaterial wurde zunächst mit ätherischer LiMe-Lösung im Molverhältnis 1:2 zur Umsetzung gebracht. Die Reaktion führt, wie bereits im Kapitel I erwähnt, zur Eliminierung von CH₄-Gas und Bildung des jeweiligen Dilithiumderivats. Für die anschließende Oxidation mit in CCl₄ gelöstem Br₂ wurden die Zwischenprodukte nicht isoliert. Das Versuchsmaterial weist leider auch Methode (2d) als ein zur Boryldiazendarstellung unbrauchbares Verfahren aus. Zu einem wenn auch recht bescheidenen Erfolg führte nur die Reaktion mit Ph₂BNHNHCOPh (28 a, b) (Versuch 24).



Beim Zutropfen der Br₂-Lösung zur dimetallierten Zwischenstufe färbte sich das Reaktionsgemisch intensiv rot. Nach Abtrennung der farblosen Nebenprodukte konnte ein in 5,2proz. Ausbeute (bezogen auf Ph₂BNHNHCOPh) entstandener schwarzroter kristalliner Körper (Fp = 227-230°C) isoliert werden; den Analysen und IR-Spektren zufolge handelt es sich dabei in der Tat um das Diphenylboryl-benzoyldiazen. Die Wiederholung des Versuchs bei einer Temperatur von -70°C erbrachte keine Verbesserung der Ausbeute (Versuch 25).

Nach Abschluß dieser Arbeiten gelang N. Wiberg und G. Schwenk ⁷ die Darstellung eines Bis(diphenylboryl)diazens (29):

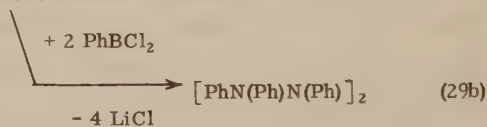
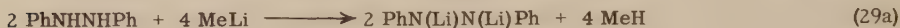


Die Verbindung ist gelb und hochpolymer (Z.P. ~ 400°C). Der hohe Schmelzpunkt von Ph₂B- $\bar{\text{N}}=\bar{\text{N}}$ -COPh läßt ebenfalls auf einen hochpolymeren Aufbau schließen.

III. Synthese und Reaktivität des Cyclo-1.2.4.5-tetraza-3.6-diborins und seiner Derivate

1. Allgemeine Bemerkungen

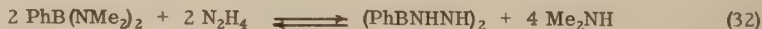
Bei Beginn der Arbeiten waren lediglich zwei Vertreter dieses Ringsystems bekannt x); H. Nöth gelang die Darstellung der beiden Derivate auf Reaktionswegen, wie sie von den Gleichungen (29a, b) und (30) wiedergegeben werden.



Während das letztere Reaktionsprinzip mit diesem speziellen Fall erschöpft sein dürfte, läßt die Methode (29a, b) große Variationsbreite ahnen. Die Metallierung der Hydrazinderivate läßt sich umgehen, wenn man in Gegenwart von tert. Aminen arbeitet (31).



Auf Grund der starken Lewis-Azidität von Organobordichloriden können selbst N-Atome zur Reaktion gebracht werden, die durch den -M-Effekt benachbarter Phenylgruppen weitgehend desaktiviert sind. Auf der Suche nach einer weiteren leistungskräftigen und zugleich variationsfähigen Synthesemöglichkeit bot sich die Hydrazinolyse von Organo- bzw. Hydrido-borbidisdimethylamiden als Reaktionsweg an (33)¹; sie besticht sowohl durch die einfache Zugänglichkeit der entsprechenden Borverbindungen wie auch des geringen apparativen Aufwands wegen. Methode (33) wurde gleichzeitig auch von der



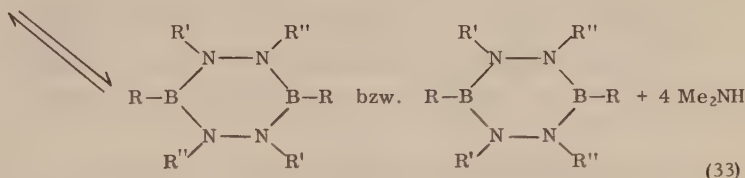
Arbeitsgruppe Niedenzu, Beyer und Dawson zur Darstellung von $(\text{PhBNHNH})_2$ benutzt (32)⁸.

x) Die von H. Nöth¹ erwähnte Darstellung von $(\text{PhBNHNHPh})_2$ durch "Umaminierung" nach (33) ließ sich nicht reproduzieren.

2. Darstellung

a) Hydrazinolyse von $\text{RB}(\text{NMe}_2)_2$ ($\text{R} = \text{H, Me, Ph}$)

Gemäß dem Reaktionsschema (33) wurden N_2H_4 bzw. die Derivate MeNHNH_2 , PhNHNH_2 und MeNHNHMe jeweils mit $\text{HB}(\text{NMe}_2)_2$, $\text{MeB}(\text{NMe}_2)_2$ oder $\text{PhB}(\text{NMe}_2)_2$ umgesetzt:



$\text{R} = \text{H, Me, Ph}$; $\text{R}' = \text{R}'' = \text{H}$; $\text{R}' = \text{H, R}'' = \text{Me}$; $\text{R}' = \text{R}'' = \text{Me}$ (Versuche siehe Tab. 5)

Die Ausbeuten — sie bewegen sich zwischen 84 und 93% — verringern sich nur bei den MeB -Verbindungen und erreichen mit den in dieser Reihe am wenigsten stabilen $(\text{MeBNHNMe})_2$ und $(\text{MeBNHNPh})_2$ Tiefstwerte von ~40% bzw. 24%; in demselben Maße kann daneben die Bildung hochviskoser Öle beobachtet werden.

Reaktion (33) stellt eine echte Gleichgewichtsreaktion dar, da sich durch Einwirkung von überschüssigem Dimethylamin die Ausgangsprodukte wieder isolieren lassen. Die Verwendung von Benzol oder Petroläther als Reaktionsmedium kann zwar prinzipiell unterbleiben, doch ist sie bei festen Endprodukten von Vorteil, da in ihrer Abwesenheit eine homogene Phase nur durch zum Teil stark überhöhte Temperaturen erreicht werden kann. Bei flüssigen Reaktionsprodukten kann dagegen auf ein Lösungsmittel verzichtet werden, wodurch sich die destillative Aufbereitung günstiger abwickeln läßt.

Das nach (33) gleichzeitig entstehende Dimethylamin läßt sich auskondensieren und quantitativ mit 1n HCl -Lösung bestimmen. Damit besitzt man einen bequemen Indikator, um angenähert die Reaktionsgeschwindigkeiten quantitativ zu verfolgen. Ein Vergleich der allerdings nicht sehr genauen, doch recht brauchbaren Werte zeigt, daß sich die Geschwindigkeit der Umsetzungen nach (33) umso mehr verlangsamt, je mehr Methylgruppen im Hydrazinmolekül den Wasserstoff ersetzen. Dies sei an 2 Beispielen in Tabelle 4 belegt: Während $\text{PhB}(\text{NMe}_2)_2$ mit N_2H_4 bereits bei Zimmertemperatur rasch abreagiert und bei dieser Temperatur nach 1 Sde. 81% Amin in Freiheit gesetzt hat, erreicht die Reaktion mit MeNHNH_2 — sie beginnt ebenfalls bei Zimmertemperatur —

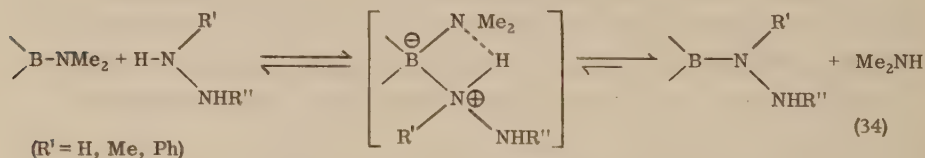
Tabelle 4

System	Lsm.	Amin-entwicklung	Ausbeuten an Amin pro Zeit	Reaktions-temperatur
1) $\text{PhB}(\text{NMe}_2)_2 + \text{N}_2\text{H}_4$	Benzol	Z.T.	81% in 1 Stde.	18°C (80°C) ^{x)}
" + MeNHNH_2	Petroläther	Z.T.	75% " 4 Stdn.	80°C
" + MeNHNHMe	"	~40°C	76% " 12 Stdn.	80°C
2) $\text{HB}(\text{NMe}_2)_2 + \text{N}_2\text{H}_4$	Benzol	Z.T.	85% " 1 Stde.	18°C ^{x)}
" + MeNHNH_2	Petroläther	Z.T.	87% " 3 Stdn.	80°C
" + MeNHNHMe	"	~40°C	60% " 5 Stdn.	80°C

x) Die Reaktion läuft schwach exotherm ab

75% erst nach 4 Stdn. bei 80°C und MeNHNHMe — es reagiert etwa ab 40°C mit $\text{PhB}(\text{NMe}_2)_2$ — schafft 76% sogar erst in 12 Stdn. bei 80°C. Die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Umsetzung mit N_2H_4 würde natürlich nach der R.G.T.-Regel noch erheblich höher liegen, wäre die Umsetzung ebenfalls bei 80°C durchgeführt worden.

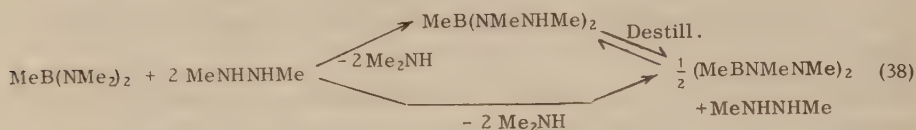
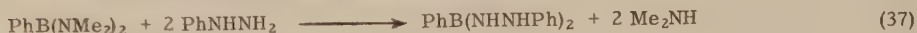
Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse beim 2. Beispiel der Tabelle 4. Das starke Absinken der Reaktionsgeschwindigkeit in der Reihe N_2H_4 - MeNHNH_2 - MeNHNHMe ist eindeutig auf sterische Effekte zurückzuführen. Dies steht in gutem Einklang mit dem für die Umaminierung geforderten Additions-Eliminierungsmechanismus (34).



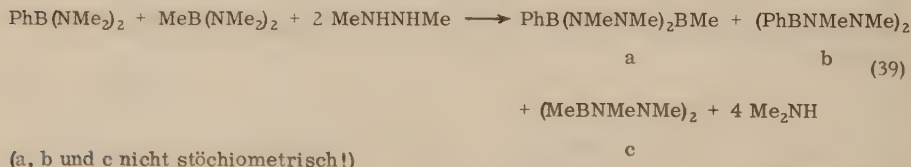
Durch den nucleophilen Angriff des Hydrazins am sp^2 -konfigurierten und daher planar gebauten B-Atom wird im Übergangszustand eine Aufwölbung zum Tetraeder mit sp^3 -hybridisierten Boratom erzwungen. Die anschließende Entbindung des sperrigen Dimethylamins aus dem energiereichen Verband bringt für das Molekül eine spürbare Entlastung, d.h. sie verläuft schnell, so daß in dem Geschehen die Addition zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt werden muß. Die Mittelstellung beim Monomethylhydrazin erklärt sich zwanglos aus der Tatsache, daß dieses über zwei verschieden schnell reagierende N-Zentren verfügt; somit müssen hier bis zur Ringbildung nur

abspielen, doch ist es in keinem weiteren Falle gelungen, Zwischenverbindungen zu isolieren.

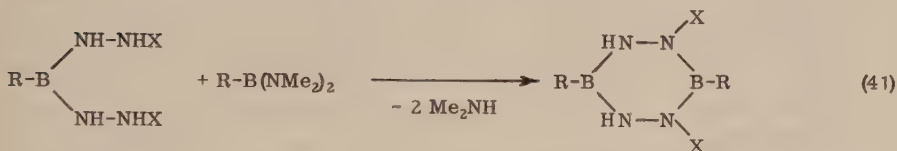
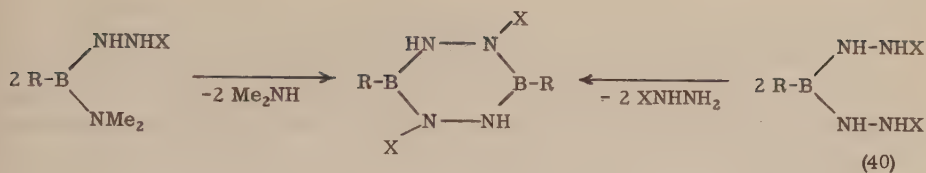
Selbst die Darstellung nichtcyclischer Bis(hydrazino)borane auf diesem Reaktionsweg durch Umsetzung mit 2 Mol Hydrazin scheitert, wenn man von (37) (Versuch 14) ab-
sieht, an der dominierenden Ringbildungstendenz des Systems. Für viele Beispiele sei Gleichung (38) (Versuch 41) stellvertretend aufgeführt.



Ob dabei zuerst das Zwischenprodukt, oder sogleich die Ringverbindung entsteht, läßt sich mit Sicherheit nicht entscheiden; unter den Reaktionsbedingungen muß die Bildung größerer Mengen des Bishydrazinoborans im Gleichgewicht mit MeNHNHMe und (MeBNMeMe)₂ als wahrscheinlich angenommen werden. Der Versuch, das Reaktionsprodukt von (38) durch Vakuumdestillation zu reinigen, führte nur zur Isolierung von (MeBNMeMe)₂ und Dimethylhydrazin. Für diese Vorstellungen spricht auch, daß das Mengenverhältnis der drei Ringverbindungen, die bei der nach Schema (33) durchgeführten Konkurrenzreaktion (39) (Versuch 31) entstehen, bei direkter oder stufenweiser Ausführung der Reaktion unverändert bleibt. [Molverh. von (PhBNMeMe)₂: (MeBNMeMe)₂ : PhB(NMeMe)₂BMe ~ 1 : 1 : 2].



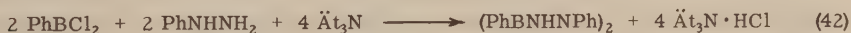
Wie im Reaktionsschema (33) bereits berücksichtigt, können Ringverbindungen, die aus ungleich substituierten Hydrazinen aufgebaut sind, in jeweils zwei isomeren Formen auftreten, jenachdem wie sich die beiden Substituenten an den Stickstoffatomen zueinander geometrisch im Ring orientieren (1,4 bzw. 1,5). Die Anzahl der möglichen Isomeren erhöht sich, wenn die Ringstruktur nichtplanar ist (Sessel- und Wannenformen, Kap. III,3).



Die Bildungsmöglichkeiten solcher cis-trans Isomerer aus den geforderten Zwischenstufen heraus veranschaulichen die Gleichungen (40) und (41). Früheren Erörterungen zufolge müßte dabei das trans-Isomere bevorzugt auftreten (40); das ^{11}B NMR-Spektrum von $(\text{PhNHNMe})_2$ weist eindeutig darauf hin (Kap. III, 3).

b) Hydrazinolyse von PhBCl_2 mit PhNHNH_2 in Gegenwart von Triäthylamin

Da ein Ringschluß bei der Umaminierung von $\text{PhB(NMe}_2)_2$ mit PhNHNH_2 aus früher erläuterten Gründen ausbleibt, wurde zur Darstellung von $(\text{PhBNHNPh})_2$ auf dieses ebenfalls generell anwendbare Syntheseprinzip der Hydrazinolyse eines Borhalogenids zurückgegriffen (41), wobei der Erfolg der starken Lewis-Azidität des PhBCl_2 zuzuschreiben ist.



Allerdings muß hierbei eine vergleichsweise schlechte Ausbeute von 33% in Kauf genommen werden. Die gesteigerte Reaktivität des Phenylbordichlorids führt zu einer vermehrten Bildung von ölig braunen Nebenprodukten, die stark am Reinprodukt anhaften.

3. Physikalische Eigenschaften, Struktur, NMR- und IR-Spektren

In Tab. 5 sind alle Reaktionsprodukte aufgeführt, deren Darstellung nach den Synthesemethoden (33) und (42) gelang. Drei der Verbindungen sind bei Zimmertemperatur flüssig, die übrigen fest. $(\text{HBNHNPh})_2$ beginnt allerdings erst nach Wochen zu kristallisieren. Der Schmelzpunkt kann in grober Annäherung als Funktion der Molekülgröße

Tabelle 5

Nr.	Formel	Synth.	Kp. in °C	Fp. in °C	μ (Debye)	Ausb. %	Versuch
18	(PhBNHNH) ₂	a		250-253		89.9	26
19	(PhBNHNMe) ₂	a		87-90.5	2.14	88.3	27
16	PhB(NMe ₂)NHNHPh	a		58-60			28
17	PhB(NHNHPh) ₂	a x)		128-131			28
20	(PhBNHNPh) ₂	b		135-137		33.5	29
21	(PhBNMeNMe) ₂	a		108-110	0.98	84.1	30
22	(MeBNHNH) _x	a		> 350		73.9	37
23	(MeBNHNMe) ₂	a	72.5-73/9 Torr		1.82	~ 40	38
24	(MeBNHNPh) ₂	a		91-93		24.3	39
25	(MeBNMeNMe) ₂	a	51.5/9 Torr		0.96	71.9	40
26	(HBNHNH) _x	a		./.		92.4	35
27	(HBNHNMe) ₄	a		137.5		92.8	33
28	(HBNHNPh) ₂	a		~ 146		39.8	36
29	(HBNMeNMe) ₄	a		98	1.59	86.3	34
30	PhB(NMe) ₄ BMe	a	79 /Hochvakuum			37.5	31

x) Die Verbindung wird auch nach Gleichung (37) erhalten (Versuch 14)

a = Umsetzung nach (33) b = Umsetzung nach (42)

angesehen werden. Die Tatsache, daß die Verbindungen 22 und 26 (Tab. 5) bei Zimmertemperatur nicht flüssig sind, wie zu erwarten wäre, deutet auf eine polymere Struktur hin. Die beiden Verbindungen sind in allen brauchbaren Lösungsmitteln unlöslich, so daß sich ihre Molekulargewichte in Lösung nicht ermitteln lassen. Das sprunghafte Ansteigen der Löslichkeit, wie es beim Vergleich der Substanzen 22 bzw. 26 mit 18 oder von Verbindung 22 mit 23 usw. beobachtet werden kann, läßt deutlich erkennen, daß die Existenz solcher Polymerer vom Raumbedarf der Substituenten und deren Zahl bestimmt wird. Einen Übergangstyp stellt, abgesehen von den Verbindungen 27 und 29, deren Struktur in Abschnitt 4 gesondert diskutiert werden soll, das B.B'-Diphenyl-derivat 18 dar; in Nitrobenzol — nicht aber in Bromoform — findet man Molekulargewichte, die mit laufenden Einwaagen ansteigen. Diese Assoziationstendenz, sie ist im Vergleich zu den Verbindungen 22 und 26 allerdings nur noch schwach ausgeprägt, spiegelt sich auch im vergleichsweise hoch liegenden Schmelzpunkt der Substanz wieder.

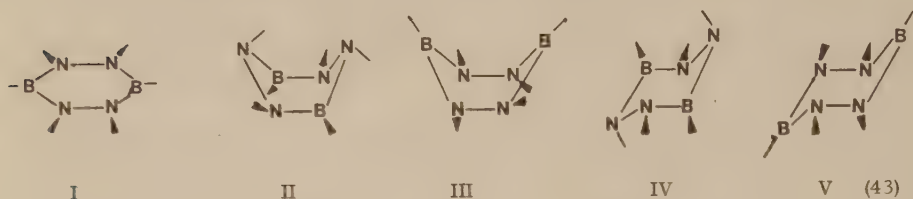
Die Verbindung 18 (Tab. 5) zeigt bei der thermischen Behandlung zudem noch ein bemerkenswertes Verhalten; ein kleiner Teil des Festkörpers wird bereits bei 150°C flüssig, um ab 165°C wieder zu erstarren. Erst zwischen 250 und 253°C schmilzt die Substanz endgültig, wobei Gasentwicklung auftritt. Ein analoges Verhalten läßt sich auch bei sehr reinen Substanzproben beobachten. Man geht sicher nicht fehl, Phasenänderungen in einem Teil der Moleküle dafür verantwortlich zu machen. Eine derartige Anomalie zeigt auch das polymere $(\text{MeBNHNH})_x$; sie ist allerdings ungleich schwächer ausgeprägt. Bei dem ebenfalls polymeren $(\text{HBNHNH})_x$ konnte ein solches Verhalten nicht beobachtet werden, da die Verbindung ab 110°C in elementaren Stickstoff und $(\text{H}_2\text{BNHNHBH})_x$ zerfällt (64a) (Versuch 66).

Das Zustandekommen hochmolekularer Strukturen muß in erster Linie mit dem Aufbau koordinativer BN-Bindungen erklärt werden. Das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms kann allerdings nur dann in die Lücke am Bor einrasten, wenn die sterischen Verhältnisse im Molekül dies erlauben. Besonders günstig sind laut Tab. 5 die Voraussetzungen bei Derivaten, die sich vom unsubstituierten Hydrazin ableiten und deren B-Atome keine Phenylliganden tragen. Die treibende Kraft bei der Ausbildung von Polymerstrukturen ist ausschließlich dem ungesättigten Charakter des Boratoms zuzuschreiben. $\text{NH}\cdots\text{N}$ -Brückenbindungen dürften daneben, wenn überhaupt, nur unwesentlich dazu beitragen. Die durch Zusammenlagerung resultierenden "Zwitterionen" lassen die Frage, ob ursprünglich Ringe oder Ketten vorgelegen haben nicht mehr sinnvoll erscheinen, da nach Ausbildung koordinativer Bindungen in den Makromolekülen nicht mehr streng zwischen den beiden Bindungstypen unterschieden werden kann. Auf zum Teil vorliegende nichtcyclische Strukturen deutet allerdings der Kohlenstoffgehalt von etwa 4% hin, der beim $(\text{HBNHNH})_x$ gefunden wurde und der auf freie NMe_2 -Gruppen schließen läßt (unvollständige Umaminierung als Folge der Polymerstrukturen). Für alle übrigen Glieder aber wurde der Sechsring durch Molekulargewichtsbestimmungen erhärtet^{x)}.

Damit bleibt aber die Frage nach der repräsentativen Form des Ringsystems offen, da in Abhängigkeit von den N-Atomen und ihrem jeweiligen Hybridisierungszustand mehrere räumliche Anordnungen denkbar sind. Während nämlich die Beibehaltung der Hydrazin-

x) Neuere Untersuchungen von H. Nöth⁹ deuten darauf hin, daß das nach (33) dargestellte $(\text{MeBNMeNMe})_2$ ein Gemisch von Verbindungen mit Tetrazadiborin- und Triazadiborinstruktur ist, wobei die Fünfringstruktur dominiert. $(\text{MeBNHNMe})_2$ scheint nur in der Fünfringstruktur vorzuliegen.

struktur im Ring zunächst zur Bildung von 2 nichtplanaren Formen führen kann, muß als Folge einer sp^2 -Hybridisierung ebener Bau erwartet werden (I) (43). Die Zahl der nichtplanaren Ringformen erhöht sich allerdings auf vier, da die beiden Boratome Plätze sowohl in der Basisfläche (Wannenform II, Sesselform IV) als auch oberhalb (Wannenform III) bzw. ober- und unterhalb (Sesselform V) besetzen können.



Für die Aufklärung des Strukturproblems erwies sich die Anwendung der Konformationsanalyse als äußerst nützlich. In Tabelle 6 sind die aus den entsprechenden Modellen

Tabelle 6

Form	eklip. F.	Schrägf.	Staffelf.
I	6	-	-
II	1	4	1
III	2	-	4
IV	2	2	2
V	2	2	2

ableitbaren Ergebnisse zusammengefaßt. Zum ersten führen die Daten zu der Erkenntnis, daß beide Sesselformen miteinander identisch sind, wodurch sich die Zahl der effektiv zur Diskussion stehenden Ringstrukturen auf vier reduziert. Unter diesen aber wird mit der Wannenform (II) die energieärmste Konstellation erreicht (Tab. 6). Nicht wesentlich ungünstiger allerdings dürfte

die Energiebilanz bei der Wannenform (III) liegen, da das Manko einer zusätzlich auftretenden ekliptischen Form durch vier ideale Staffelformen weitgehend wieder wettgemacht werden kann, und Form (II) zudem mit vier energiereicheren Schrägformen belastet ist. Die Pitzerspannung erreicht in den Strukturvorschlägen (I) und (IV) ihren höchsten Wert. Daß die Sesselform wirklich energetisch stärker angehoben ist, als man es der Tabelle 6 entnehmen kann, erklären die zwei besonders ungünstigen und daher beinahe als ekliptisch zu bezeichnenden Schrägformen.

Eine Bestätigung erfahren diese Ergebnisse durch Dipolmessungen, die nach der Methode von Guggenheim an einzelnen Gliedern der Verbindungsreihe (Tabelle 5)

vorgenommen wurden, und deren Werte in der Größenordnung von 0,9-2,1 Debye liegen. Streng genommen ist damit aber ein Strukturbeweis nur für die Ringe 21 und 25 erbracht, da den Derivaten von (I) und (IV) nur dann kein Moment zukommen kann, wenn folgende Bedingungen erfüllt werden: 1) Gleiche Liganden am Bor; 2) gleiche Liganden am Stickstoff in 1.2.4.5- oder in 1.4 bzw. 2.5-Stellung. Obwohl diese Forderungen nur für einen Teil der Verbindungen zutreffen kann, womit das gefundene Dipolmoment als Strukturhinweis unbrauchbar wird, sprechen keine Gründe gegen die Wannenform (II, III), die folglich mit sehr großer Wahrscheinlichkeit auch für die übrigen Glieder als repräsentative Struktur angesehen werden muß. Das zum Teil vollständige Fehlen von Symmetrie bei den nichtplanaren Formen und die dadurch resultierenden Dipolmomente lassen auch keinen Schluß auf die Stellung der Substituenten zu, wie er zur Lösung des Isomerenproblems wünschenswert gewesen wäre.

Mit der Einnahme günstiger Substituentenpositionen im Wannenmodell gehen die Boratome ihrer Möglichkeit einer elektronischen Absättigung teilweise verlustig, da die Rückkopplung des freien Elektronenpaares von p_z -Orbital im sp^2 -hybridisierten Stickstoff zum p_z -Orbital des Boratoms nur bei ebenem Bau des Moleküls maximal in Aktion treten kann. Somit erklärt sich, obwohl exocyclische Substituenten am Bor das Elektronendefizit verkleinern können, die stark ausgeprägte Tendenz zur Addition, wie sie der Verbindungsklasse eigen ist.

Zur weiteren Durchleuchtung des Strukturproblems wurden auch die Aussagen der 1H NMR-Spektren herangezogen; eine Auswahl davon ist in Tabelle 7 zusammengestellt. Die drei verschiedenen Methylsignale im Verhältnis 9.33 : 5.25 : 1 bei der permethylieren Ringverbindung überraschen dabei umsomehr, als sich $(PhBNMeNMe)_2$ nur durch ein scharfes Methylsignal zu erkennen gibt. Da zur Aufnahme der Spektren nur sehr reine Substanzen Verwendung fanden, zwingt das Ergebnis unmißverständlich zu dem Schluß, daß das Hexamethylderivat des Rings im Gegensatz zu $(PhBNMeNMe)_2$ bei Zimmertemperatur in Wirklichkeit als ein Gemisch konstellationsisomerer Verbindungen aufzufassen ist. Die Ursache für das unterschiedliche Verhalten der beiden Substanzen muß den Phenylresten zugeschrieben werden. Während sich die Ringformen auf Grund von Konstellationseffekten energetisch nicht unerheblich voneinander unterscheiden, muß dagegen deren Übergangszuständen z.B. beim Umklappen der Wannen in die Sesselform etwa gleiches Niveau zugebilligt werden; daher erfordert z.B. eine Wannenform mehr Aktivierungsenergie als die Sesselform, deren Konstellation dem Übergangszustand schon recht ähnlich ist. Nach Aussage des Protonenresonanzspektrums

Tabelle 7

Nr.	Formel	Lsm. x)	¹ H BMe	¹ H NMe-Singulett	¹ H NMe-Dubl.	¹ H NH-Sing.	¹ H NH-Quadr.	J
31	MeNHNHMe	CCl ₄		-2.48 (-2.32)		-3.12 (-2.96)		
		Benzol		-2.46 (-2.04)		-3.08 (-2.65)		
21	(PhBNMMe) ₂	CCl ₄		(-2.81)				
19	(PhBNHNMe) ₂	CCl ₄		-3.15	-2.47	-5.7	-3.79	6.3
		Benzol		(-2.2)	(-1.8)		(-3.24)	6.3
25	(MeBNMeNMe) ₂	-	0	(-2.31-2.46-2.66)				
		CCl ₄	-0.28	-2.5 - 2.76 - 2.98				
		Benzol	(-0.16)	(-2.03-2.25-2.31)				
23	(MeBNHNMe) ₂	-	(-0.13)	(-2.75)	(-2.29)	(-5.87)	(-3.36)	6.3

x) Lösungsmittel Angaben in ppm (gemessen gegen internen TMS-Standard). Die Angaben in Klammern beziehen sich auf externen Standard. Die Werte für J sind in Hertz angegeben.

genügt der Einfluß zweier Phenylgruppen im Molekül zur Zementierung der Wannenform (II) bei Zimmertemperatur. Dieselbe Temperatur aber läßt beim Hexamethylring ein Gemisch verschiedener Ringformen zu.

Wesentlich komplexer sind die ¹H-NMR-Spektren der 1.4 bzw. 1.5 Dimethylderivate. Ihnen läßt sich entnehmen, daß jeweils die Hälfte der N-ständigen Methyl- und Wasserstoffliganden miteinander koppeln ($J_{H-H} = 6.3$ Hz) und sich dabei als NH-Quadruplett bzw. CH₃-Dublett zu erkennen geben, während die andere Hälfte jeweils nur mit einem einzigen scharfen Signal im Spektrum erscheint (gefundenes Flächenverhältnis: H-Sing. : H-Quadr. : Me-Sing. : Me-Dubl. = 1 : 1 : 3 : 3). Der Kopplungseffekt wird durch Messungen bei veränderten Frequenzbedingungen bestätigt. Kopplungen mit B-ständigen Methylgruppen werden dagegen nicht beobachtet. Während sich nun das Me-Singulett in diesen Spektren im Vergleich zum Me-Dublett nur wenig nach kleineren Feldstärken hin absetzt, erreicht die chemische Verschiebung des H-Singulett mit mehr als 2 ppm gegenüber dem H-Quadruplett oder dem H-Singulett des freien Dimethylhydrazins deutlich tiefere Werte. Billigt man nun diesen Ringderivaten wiederum die Wannenform (II) zu, so kann man am Modell feststellen, daß unabhängig von der Isomeriemöglichkeit der Verbindungsklasse das H-Atom an der Spitze der Wanne, begünstigt durch den Bug-Heck-Effekt, Bindungsbeziehung zum ebenfalls spitzenständigen N-Atom aufzunehmen vermag. Dadurch scheidet dieses H-Atom für eine Kopplung mit der Methylgruppe aus, wodurch die beiden im Verhältnis 1:1 auftretenden Sorten von H- und Me-Liganden im Molekül, wie es das Spektrum fordert, erklärt werden könnten.

Darüber hinaus läßt sich auch die starke chemische Verschiebung des H-Singulett zugunsten einer intramolekularen Brückenbindung interpretieren. Außerdem erfährt die Ringform dadurch eine zusätzliche Stabilisierung, so daß die erhöhte Aktivierungsenergie die Form II ähnlich zementieren kann, wie dies für $(\text{PhBNHMeNMe})_2$ schon gefordert wurde. Zur endgültigen Bestätigung dieser Hypothese bedarf es freilich noch umfangreicher Messungen, wie sie aber im Rahmen dieser Arbeiten nicht mehr durchgeführt werden konnten. Daß Kopplungen beim Dimethylhydrazin nicht beobachtet werden, dürfte der starken Rotationsanregung der Molekel bei Zimmertemperatur zuzuschreiben sein.

Weitere Informationen über diese Ringverbindungen, wie sie sich den ^{11}B -NMR-Spektren entnehmen lassen, sind in Tabelle 8 zusammengefaßt. Die auffallend niedrigen Verschiebungen der beiden Derivate 27 und 29 deuten ebenso wie deren Molekulargewichte auf Besonderheiten im Molekülaufbau hin, so daß eine getrennte Erörterung und Deutung der Ergebnisse im Abschnitt 4 angebracht erscheint.

Tabelle 8

Nr.	Formel	Lsm. x)	^{11}B -Sing.	^{11}B -Dubl.	J
19	$(\text{PhBNHNMe})_2$	Benzol	-27.9		
20	$(\text{PhBNHNPh})_2$	"	-29.8		
21	$(\text{PhBNMeNMe})_2$	"	-32.5		
23	$(\text{MeBNHNMe})_2$	"	-32.9		
25	$(\text{MeBNMeNMe})_2$	"	-31.0		
32	$\text{HB}(\text{NMe}_2)_2$	"		-27.2 xx)	~111
27	$(\text{HBNHNMe})_4$	Dioxan		- 2.9 xx)	~ 95
29	$(\text{HBNMeNMe})_4$	Benzol		- 6.5	124

x) Lösungsmittel

xx) Wegen Überlappungen wurde hier die Verschiebung vom externen Standard zum großen Peak ausgemessen

Angaben in ppm (gemessen gegen externen BF_3OEt_2 -Standard)

Die Werte für J sind in Hertz angegeben.

Ein Vergleich der Tabellenwerte miteinander zeigt deutlich, daß die chemische Verschiebung der Ringe 19, 20, 21 besonders empfindlich auf N-ständige Liganden anspricht, indem die ^{11}B -Signale mit steigendem Raumbedarf und Zahl der Substituenten nach tieferen Feldstärken wandern. Eine derartig starke Abhängigkeit ist aber gerade bei den

PhB-Verbindungen zu erwarten, da der Grad der elektronischen Absättigung durch Einbeziehung des Bp_z -Orbitals in das π -System des aromatischen Restes nur bei Planarität des C_6BN_2 -Gerüsts optimale Werte erreichen kann. Mit dem Einbau von Liganden am N-Atom wird die Phenylgruppe also mehr und mehr aus dieser für das B-Atom günstigen Lage verdreht. Eine Umkehr und Abschwächung des Ligandeneffekts dagegen bewirken die ausschließlich elektrostatischen Einflüsse der Substituenten in der Reihe der MeB-Verbindungen 23 und 25 (Tab. 8). Besondere Bedeutung aber kommt den NMR-Messungen der Derivate 19 und 23 (Tab. 8) zu, mit deren Hilfe die weiter oben aufgeworfene Isomerenfrage zumindest für einen Teil der in Frage kommenden Verbindungen geklärt werden kann. Aus leicht erkennbaren Gründen ist das Singulett-Signal nur mit der 2.5 Anordnung der N-Substituenten in Übereinstimmung zu bringen. Der Beweis gilt allerdings nur streng für die Verbindung 19, da gerade in der PhB-Reihe - der Unterschied zwischen den Derivaten 19 und 21 beträgt z.B. 4,6 ppm! - zwei deutlich voneinander unterscheidbaren Signalen für das cis-Isomere erwartet werden müßten. Die Transorientierung der Liganden wurde schon früher aus reaktionskinetischen Erwägungen heraus als sehr wahrscheinlich angenommen.

Von verhältnismäßig geringem Wert für die Strukturaufklärung erwiesen sich die IR-spektroskopischen Untersuchungen, da die geringe Molekülsymmetrie der Verbindungsklasse zu einer Bandenfülle im interessierenden Bereich von $1200-1600\text{ cm}^{-1}$ führt. Nur in wenigen Fällen war eine eindeutige Zuordnung der Banden in diesem Abschnitt des Spektrums möglich. [z.B. $(MeBNMeNMe)_2$: $\tilde{\nu}_{BN} = 1396\text{ cm}^{-1}$; $(PhBNNH)_2$: $\tilde{\nu}_{BN} = 1408\text{ cm}^{-1}$.]

4. Struktur von $(HBNMeNMe)_4$ und $(HBNNHMe)_4$

Von den in Tabelle 5 aufgeführten, löslichen Ringderivaten, nehmen die Verbindungen 27 und 29 zunächst insofern eine Sonderstellung ein, als Molekulargewichtsmessungen, unabhängig von der Konzentration, den doppelten Wert des erwarteten 6-Ringgewichts ergaben. Die zunächst als einfachste Lösung sich anbietende 12-Ringstruktur muß aber wieder verworfen werden, da physikalische und chemische Untersuchungsbefunde ausnahmslos gegen eine derartige Struktur sprechen. Schon die chemische Verschiebung des ^{11}B NMR-Dubletts - die Aufspaltung rührt von der Kopplung mit dem H-Atom am Bor her - läßt sich nur mit einer Molekülstruktur vereinbaren, in der die B-Atome sp^3 hybridisiert, also tetrakoordiniert vorliegen (Tab. 8). Zu derselben Folgerung zwingen auch die charakteristischen HB-Valenzschwingungen, deren Wellenzahlen

Tabelle 9

Nr.	Formel	$\tilde{\nu}_{\text{H-B}_S} \text{ cm}^{-1}$	$\tilde{\nu}_{\text{H-B}_{AS}} \text{ cm}^{-1}$
33	H_3BNH_3	2210	2360
27	$(\text{HBNHNMe})_4$	2439	
29	$(\text{HBNMeNMe})_4$	2439	
32	$\text{HB}(\text{NMe}_2)_2$	2470	
28	$(\text{HBNHNPh})_2$	2500	2347
34	$(\text{HBNPhNPh})_2$ ¹	2630	

Tabelle 10

Formel	Masse	Häufigkeit %
N_2	28	70
MeN_2	43	70
MeNHNHMe	60	44
$\text{HB}(\text{NMe})_4\text{B}$	139	54
$(\text{HBNMeNMe})_2$	140	100
$\text{H}_3(\text{BNMeNMe})_4$	279	23
$(\text{HBNMeNMe})_4$	280	26.4

in Tab. 9 mit weiteren Vertretern aus der HB-Reihe verglichen werden. Besonders eindrucksvoll werden die kryoskopisch gefundenen Molekulargewichte durch die massenspektroskopische Untersuchungen von $(\text{HBNMeNMe})_4$ bestätigt (Massenspektrum s. Abb. 1). Unter diesen Bedingungen der Massenspektroskopie zerfällt ein Großteil des Muttermoleküls, so daß die Masse 280 von einer breiten Skala von Bruchstücken begleitet wird, deren mengenmäßig wichtigste Vertreter aus Tab. 10 entnommen werden können. Bezogen wurde auf die am stärksten vertretene Masse von m/e 140 = 100%.

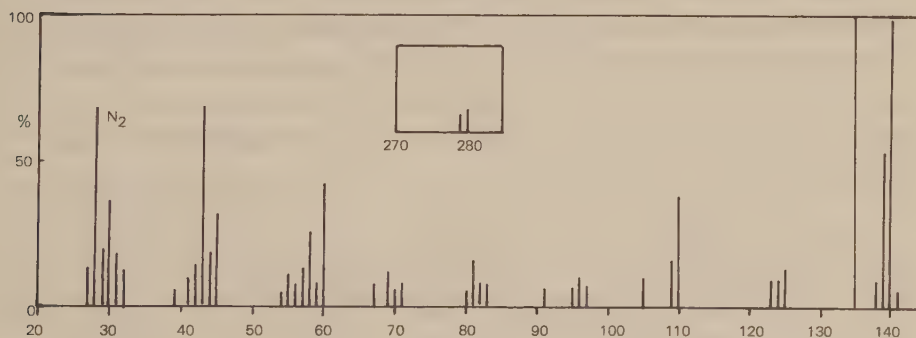
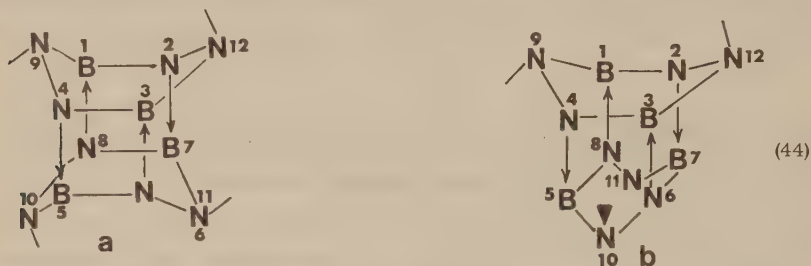


Abbildung 1

Neben diesem Befund erwies sich auch noch das vollständige Fehlen von Fragmenten der Masse 141-279 als äußerst fruchtbarer Strukturhinweis. Dies spricht für eine bevorzugte Stabilität des 6-Rings; diesem muß daher eine besonders stark ausgeprägte Assoziationstendenz eigen sein, denn das B-Atom geht, als Folge der H-B Polarisation

mit einer δ^+ Ladung behaftet, der letzten Möglichkeit eines besseren innermolekularen Elektronenausgleichs verlustig. Dieser Zustand kann nun dadurch behoben werden, daß sich zwei Sechsringe aus der Wannenform II heraus mit ihren Grundflächen aneinanderlagern, indem 4 N-Atome koordinativ in die Lücken der 4 B-Atome einrasten unter gleichzeitiger Umhybridisierung der beteiligten 8 Atome zu sp^3 -Bastarden. Da den beiden 6-Ringen zwei Möglichkeiten der gegenseitigen Orientierung offenstehen, muß die resultierende Käfigstruktur zunächst auch in 2 Varianten (44a; 44b) zur Diskussion



gestellt werden. Konformationsbetrachtungen und ein gemessenes Dipolmoment zwingen aber zu der Erkenntnis, daß zumindest für $(HBNMeNMe)_4$ allein 44b die repräsentative Struktur wiedergeben muß. Durch die sp^3 hybridisierten Basisatome, die besonders für die B-ständigen Liganden einen drastischen Richtungswechsel mit sich bringen, erhöht sich für jede Wannenform (II) die Zahl der ekliptischen Konformationen zwar auf zwei (so wird z.B. 1,9 zur Schrägform; 1,2 und 3,4 jedoch ekliptisch; usw.), doch werden davon beide Käfigmodelle in gleichem Maße betroffen. Im Gegensatz dazu aber belasten die mit der Dimerisation neu auftretenden Konstellationen die Struktur (44a) mit 4 ekliptischen Formen ungleich stärker, als es für (44b) mit 4 Schrägformen der Fall ist. Diese strukturspezifischen Unterschiede zeichnen auch für die gegenseitige Orientierung der Liganden an den exocyclischen N-Atomen 9, 10, 11 und 12 verantwortlich, die in den Abbildungen (44) bereits berücksichtigt wurden. Die Struktur (44a) läßt sich im Gegensatz zu (44b) nicht nur durch eine horizontale, sondern auch durch eine vertikale Ebene in zwei 6-Ringe zerlegen. Daher findet bei ersterer ein derartiger Substituent richtungsunabhängig die gleiche Umgebung vor, so daß allein der Bug-Heck Effekt die gleichsinnige Ligandenanordnung an N 9, 10, 11 und 12 bestimmt. Völlig anders stellt sich jedoch die Situation in (44b) dar, wo z.B. der am N 9-ständige Ligand durch die in 5,8-Stellung befindlichen stärker behindert wird, als dies nach dem Umlappen von der 2,3 Position aus geschehen kann. Beide Liganden 9, 12 oder 10, 11 lassen sich aber wiederum wegen des stärker wirksamen Bug-Heck Effekts nicht nach oben abdrängen,

so daß, entsprechend dem Zusammenspiel beider Effekte, die Anordnung von (44b) gerechtfertigt ist.

Eine eindeutige Bestätigung erfahren diese Überlegungen durch das Dipolmoment, wie es für $(\text{HBNMeNMe})_4$ zu 1,5 Debye gefunden wurde und wie es ausschließlich aus der Struktur (44b) heraus verstanden werden kann. Während sich nämlich bei (44a) sämtliche Partialmomente kompensieren, trifft dies bei (44b) nicht mehr zu. Ihre Summe liefert ein Moment etwa in Richtung der Würfeldiagonalen. Genaue Betrachtungen zeigen, daß sich die BH- und NCH_3 -Momente der sp^3 -Atome nicht ganz kompensieren, da die Ebenen kein Inversionszentrum besitzen.

Die Antwort auf die Frage, von welcher der beiden Strukturmöglichkeiten $(\text{HBNHNMe})_4$ Gebrauch macht, kann mangels zugänglicher Meßdaten und der für diesen Fall neu aufzuwerfenden Isomerenfrage, beim derzeitigen Stand der Forschung nur Gegenstand von Spekulationen sein.

Prinzipiell muß die Möglichkeit, dimere Strukturen zu bilden, vom Raumbedarf der Liganden und ihrem Einfluß auf die Basizität der N-Atome in hohem Maße abhängig sein. Wie man den Beispielen 28 und 34 (Tab. 9) entnehmen kann, erfüllt der Phenylrest im Molekül die Voraussetzung, die eine Assoziation zum Käfig oder eine Polymerisation unmöglich macht.

Zum Schluß soll noch auf das von der Struktur (44) her bestimmte chemische Verhalten von $(\text{HBNHNMe})_4$ und $(\text{HBNMeNMe})_4$, das im Kapitel III, 5a bzw. III 5e ausführlich erörtert wird, hingewiesen werden.

5. Chemische Eigenschaften

a) Allgemeine Bemerkungen

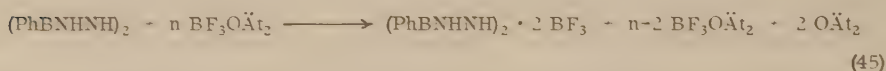
Die Verbindungen dieser Klasse stellen, mit Ausnahme von $\text{PhB(NMe)}_4\text{BMe}$ (gelbliches, viskoses Öl), $(\text{MeBNHNMe})_2$ und $(\text{MeBNMeNMe})_2$ (leichtbewegliche, wasserklare Flüssigkeiten; Dichte des letzteren etwa 0.89), farblose Festkörper dar, deren Kristallisationseigenschaften bei den N-substituierten Derivaten besonders stark ausgeprägt sind und nicht selten zur Bildung mehrerer cm-langer Nadeln und Platten führt. Eine schwach gelblichgrüne Eigenfarbe kann allerdings beim $(\text{PhBNMeNMe})_2$, das im monoklinen System kristallisiert, festgestellt werden. Als ungesättigte Verbindungen unterliegen sie an der Luft relativ rasch einem oxidativen und hydrolytischen Abbau, der bei den MeB-Verbindungen ein Maximum erreicht. Nach den Ausführungen von Kapitel III, 4 aber wird verständlich, daß $(\text{HBNMeNMe})_4$ und $(\text{HBNHNMe})_4$ diese Eigenschaften der Substanzklasse

nicht mehr teilen. Neben weitgehender Unempfindlichkeit gegenüber Luft manifestiert sich ihre Stabilität besonders deutlich bei $(\text{HBNHNMe})_4$, das sich auszeichnet in Wasser löst und nur äußerst langsam mit diesem unter H_2 -Gasentwicklung reagiert. Erst nach Zusatz von Säuren tritt unter Aufbrausen momentane Zersetzung auf. Ganz ähnlich resistent verhält sich das allerdings von Wasser nicht benetzbare $(\text{HBNMeNMe})_4$. Im eklatanten Gegensatz dazu wird $(\text{HBNHNPh})_2$ von dem polaren Lösungsmittel augenblicklich hydrolysiert.

Auskunft über das weitere sowohl nukleophil als auch elektrophil geprägte Reaktionsverhalten der Verbindungen geben die in der Folge beschriebenen Umsetzungen.

b) Reaktion und BF_3 -Ätherat

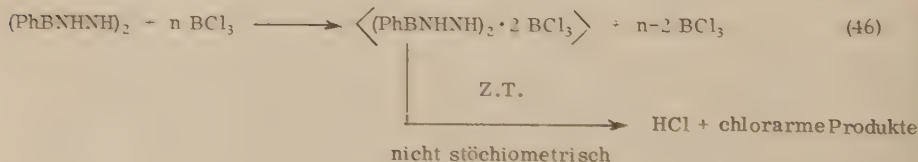
$(\text{PhBNHNH})_2$ reagiert selbst mit einem starken Überschuß an $\text{BF}_3\text{O}\ddot{\text{A}}\text{t}_2$ bei Zimmertemperatur unter Bildung eines lediglich in Dioxan löslichen farblosen Diaddukts (45) (Versuch 43).



Molekulargewichtsbestimmungen weisen die Substanz als ein Addukt von BF_3 an den intakten Sechsring aus. Im ^{11}B -NMR-Spektrum ist allerdings nur ein einziges, mit dem $\text{BF}_3\text{O}\ddot{\text{A}}\text{t}_2$ -Standart identisches Signal zu beobachten. Eine Struktur, die beiden Meßergebnissen gerecht wird, kann vorerst nicht angegeben werden.

c) Reaktionen mit BCl_3 ohne Lösungsmittel

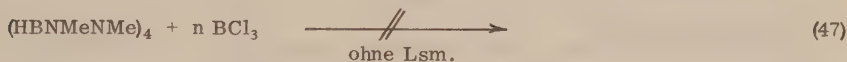
Auch aus einem bei -70°C aufkondensiertem Überschuß an BCl_3 addiert $(\text{PhBNHNH})_2$ wiederum nur zwei Mol der Chlorverbindung (46) (Versuch 44). Im Gegensatz zum BF_3 -Reaktionsprodukt kommt dieser Substanz aber nur geringe Stabilität zu, da bei Zimmertemperatur bereits deutlich eine Kondensation unter kontinuierlicher HCl -Gasentwicklung einsetzt.



lung einsetzt. Diese Abspaltung zieht sich über eine sehr lange Zeitspanne hin und führt zu chlorarmen, weiter nicht definierten Produkten. Die Unlöslichkeit der Substanz in

allen brauchbaren Lösungsmitteln macht eine Ermittlung ihres Molekulargewichts unmöglich, so daß nicht sicher entschieden werden kann, ob die 6-Ringstruktur dabei erhalten bleibt, oder eine Aufspaltung in nichtcyclische Fragmente erfolgt.

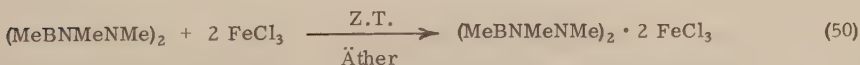
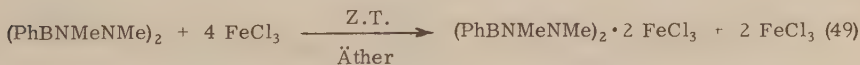
Uneinheitliches Verhalten gegenüber der Lewis Säure BCl_3 charakterisiert dagegen die beiden Verbindungen $(\text{HBNMeNMe})_4$ und $(\text{HBNHNMe})_4$. Während bei ersterer, obgleich sie im aufkonzentrierten BCl_3 unlöslich ist, nicht die geringsten Anhaltspunkte für eine Reaktion festgestellt werden konnten (47) (Versuch 46), bildet $(\text{HBNHNMe})_4$ ein farbloses, in allen brauchbaren Lösungsmitteln unlösliches Monoaddukt (48) (Versuch 45). Der weiteren Addition, wie sie eigentlich erwartet werden sollte, entzieht sich dieses 1:1-Addukt wahrscheinlich durch seine Unlöslichkeit. Daß nach (47) aber eine Reaktion ausbleibt, ist mit Sicherheit dem durch 8 Methylgruppen stark abgeschirmten Käfig und



dem relativ großen Raumbedarf der BCl_3 Molekel zuzuschreiben. Für den erhöhten Schmelzpunkt des zurückgewonnenen Ausgangsmaterials (Isomerisierung?) jedoch läßt sich derzeitig keine befriedigende Erklärung finden.

d) Reaktionen mit FeCl_3

Die ausgeprägte Additionsfreudigkeit der Tetraza-cyclo-diborinderivate bestätigt sich auch ätherischen FeCl_3 -Lösungen gegenüber. So lagert $(\text{PhBNMeNMe})_2$ bei Zimmertemperatur von einem angebotenen Überschuß der Lewissäure wiederum 2 Mol unter Bildung eines unlöslichen, stark purpurfarbenen Niederschlags an (49) (Versuch 47).

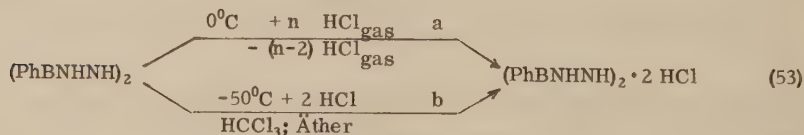
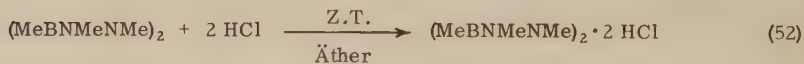
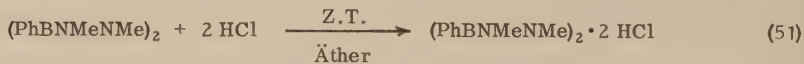


Der überraschend hohe Reinheitsgrad des Rohprodukts wird allerdings bei der adäquanten Umsetzung mit dem permethylierten Ring nicht mehr erreicht (50) (Versuch 48). Nach der Zugabe von etwa 1.9 Mol FeCl_3 tritt Zersetzung des schmutzig gelben Niederschlags, selbst bei tiefen Temperaturen, unter Bildung rotbrauner Schmierien ein.

Wie weitere, allerdings nur qualitativ untersuchte FeCl_3 -Reaktionen an Hydrazinoboranen und Aminen zeigen, sind die meist gelb- oder beigefarbenen Anlagerungsverbindungen nur beim 6-Ring einer stark hypsochromen Verschiebung durch den Phenylrest, z.B. $(\text{PhBNMeNMe})_2 \cdot 2 \text{FeCl}_3$, unterworfen. [MeNHNHMe : Reduktion von FeCl_3 ; Cyclohexylamin: ocker; $(\text{PhBNMe})_2\text{O}$: ocker; $(\text{PhBNMe})_2\text{NH}$: beige; $\text{Ph}_2\text{BNMeNMeBPh}_2$: keine Fällung bzw. Farbänderung; $(\text{MeBNHNPh})_2$: grün; $(\text{PhBNHNPh})_2$: blau; usw.]. Man geht wohl nicht fehl, für den Effekt eine nur bei nichtplanarem Ringbau verständliche Wechselwirkung zwischen dem Fe-Atom und dem π -System des aromatischen Liganden verantwortlich zu machen. Diese Auffassung ist allerdings nur mit der gleichzeitigen Forderung nach Planarität der B_2N_3 bzw. $\text{B}_2\text{N}_2\text{O}$ Fünfringsysteme verträglich. (vgl. Kap. IV, 5).

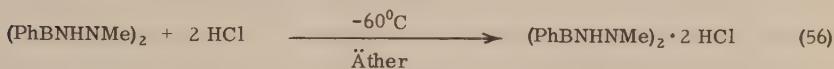
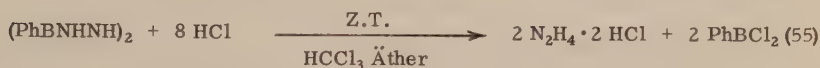
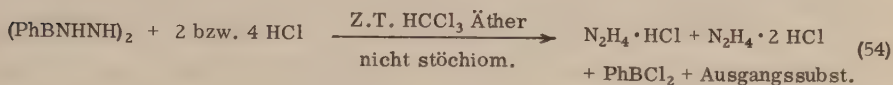
e) Reaktionen mit HCl

Das Reaktionsverhalten der Verbindungsklasse gegenüber HCl ist, wie aus den folgenden Versuchen hervorgeht, vor allen Dingen durch die z.T. stark ausgeprägte Abhängigkeit vom Mengenverhältnis der Agentien, von Temperatur- und Lösungsmittelleffekten gekennzeichnet. Während $(\text{PhBNMeNMe})_2$ und $(\text{MeBNMeNMe})_2$ bei Zimmertemperatur mit ätherischer HCl-Lösung (Verhältnis 1:2) erwartungsgemäß unter Bildung salzartiger, farbloser Diaddukte abreagiert (51) (Versuch 56) und (52) (Versuch 61), läßt sich eine Anlagerung an $(\text{PhBNHNH})_2$ nur dann erreichen, wenn entweder auf das Lösungsmittel verzichtet (Überleiten von HCl-Gas über feinpulverisierte Substanz!), oder die Reaktionstemperatur auf etwa -60°C abgesenkt wird (53a) (Versuch 53) (53b) (Versuch 52). Im Gegensatz dazu führt die Umsetzung der gelösten Verbindung mit ätherischer HCl

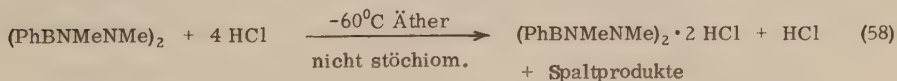


(1:2 bzw. 1:4) teilweise zum Abbau des Ringsystems, so daß neben Ausgangssubstanz, PhBCl_2 und eventuell geringen Mengen an niederen Additionsprodukten nur ein schwer-

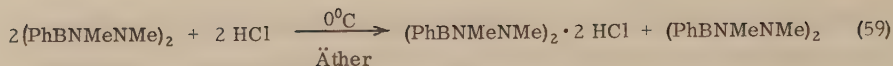
lösliches Gemisch von fast borfreien Hydrazinhydrochloriden isoliert werden kann (54) (Versuche 49, 50, 54). Erst bei einem genügend großen Angebot an Säure (1:8) wird die quantitative Spaltung zu $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2 \text{HCl}$ und PhBCl_2 (hydrolysiert und als PhB(OH)_2 identifiziert) erreicht (55) (Versuch 51). Ein analoges Verhalten charakterisiert z.B.



auch $(\text{PhBNHNMe})_2$, von der sich in Lösung ebenfalls nur bei -60°C ein Diaddukt darstellen läßt (56) (Versuch 55). Die weitere Anlagerung von HCl über das 1:2-Verhältnis hinaus scheint ein Vorrecht des permethylierten Ringes zu sein, da nur dieser von den untersuchten Verbindungen bei tiefer Temperatur maximal 3 Mol der Säure zu binden vermag (57) (Versuch 62). Die übrigen Diaddukte reagieren selbst bei dieser Temperatur empfindlich auf einen HCl-Überschuß unter teilweise Ringabbau, was sich deutlich in den für die Fällungen erhaltenen Analysenwerten abzeichnet. (Versuche 54, 58, 59) Stellvertretend sei dieses Verhalten am Beispiel (58) wiedergegeben (Versuch 59). Außer $(\text{MeBNMeNMe})_2 \cdot 3 \text{ HCl}$ erwies sich auch noch $(\text{PhBNHNH})_2 \cdot 2 \text{ HCl}$, allerdings nur bei Lösungsmittelfreiem heterogenen Reaktionsablauf (53a), als stabil gegen



überschüssigen Chlorwasserstoff. Die Tendenz zur Salzbildung mit 2 Molen äther. HCl ist für die Substanzklasse so typisch und ausgeprägt, daß sich bei entsprechenden Versuchen nie 1:1-Addukte abfangen ließen. Wie aus dem Beispiel der Gleichung (59) hervorgeht, weicht die Reaktion der äquimolekularen Umsetzung dadurch aus, daß nur die Hälfte der Verbindung zum $(\text{PhBNMeNMe})_2 \cdot 2 \text{ HCl}$ abreagiert (Versuch 57).

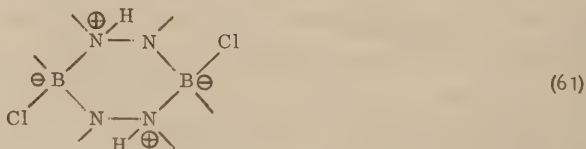


Umsomehr überrascht deshalb auch zunächst die Stöchiometrie des Systems $\text{HCl} + (\text{HBNMeNMe})_4$, da aus einem 1:4 Säureangebot ohne H_2 -Gasentwicklung bei Z.T. nur 2 Mol HCl aufgenommen werden, was rein formal auf die Sechsringeinheit bezogen,

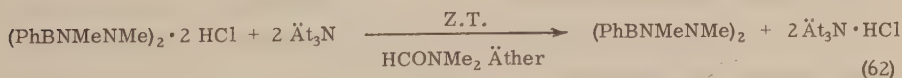


einem Additionsverhältnis von 1:1 entspricht (60) (Versuch 63). (Das Produkt läßt sich allerdings bei -60°C durch Zurückdrängen von Nebenreaktionen in größerer Reinheit gewinnen) (Versuch 64). Durch diesen, von den übrigen Ringverbindungen abweichenden, Reaktionsbefund erfährt die in Abschnitt 4 auf Grund physikalischer Daten diskutierte Käfigstruktur (44b) von chemischer Seite eine zusätzliche Stütze, da das Additionsverhältnis nur von diesem Molekülaufbau her, nicht dagegen von Sechs- bzw. Zwölfring verstanden werden kann. Von den dreibindig exocyclischen N-Atomen, die ursprünglich nach dem Modell (44b) die Salzbildung ausschließlich ermöglichen sollten, können jedoch nur mehr N 9 und N 12 diese Funktion erfüllen, da deren Methylgruppen durch ihre strukturspezifische Orientierung (Bug-Heck-Effekt!) N 10 und N 11 so stark abschirmen, daß sie keine Säure-Base-Beziehung eingehen können.

Die in diesem Kapitel beschriebenen Salze stellen weiße, zum Teil hygroskopische und erwartungsgemäß in allen brauchbaren Lösungsmitteln unlösliche Festkörper dar. Lediglich in dem mit H_2O vergleichbaren stark polaren Dimethylformamid lösen sich die Addukte sehr gut, lassen sich aber zum Großteil nicht mehr unzersetzt daraus zurückgewinnen. Wichtig für Versuch (62) ist die größere Lösungsmittelstabilität von Salzen, die sich von vollsubstituierten Ringen ableiten. Obwohl die betont lyophoben Eigenschaften der Reaktionsprodukte Molekulargewichtsbestimmungen nach den Methoden der Dampfdruckerniedrigung unmöglich machen, kann die Salzstruktur mit intaktem Sechsringerüst, wie sie rein schematisch in Abbildung (61) wiedergegeben ist, als



sicher gelten, da die erstaunlich große Luftstabilität der Derivate, der gesättigte Charakter und vor allem auch das Additionsverhältnis nur mit dieser Vorstellung sinnvoll in Übereinklang zu bringen ist. Außerdem läßt sich eine im IR-Spektrum dieser Salze gefundene starke Bande bei 965 cm^{-1} mit großer Wahrscheinlichkeit als B-Cl Valenzschwingung einordnen. Mit der Fixierung von Cl an den B-Atomen und der aus elektrostatischen Gründen verständlichen Transanordnung der H-Atome sind die Anlagerungsverbindungen in die Gruppe der inneren Salze mit Doppelzwitterionenstruktur einzuordnen. Echter Salzcharakter dagegen kommt der teilweisen bzw. ausschließlichen Borazylammoniumstruktur wegen dem $(\text{MeBNMeMe})_2 \cdot 3\text{ HCl}$ und $(\text{HBNMeMe})_4 \cdot 2\text{ HCl}$ zu. Daß die beiden Verbindungen gegenüber überschüssiger HCl weitgehend beständig sind, dürfte bei ersterer der elektrostatischen Abstoßung des positiv geladenen Ringgerüsts, beim Käfigderivat der sterischen Abschirmung zuzurechnen sein. $[(\text{PhBNHNH})_2 \cdot 2\text{ HCl}]$ zeigt typische Lösungsmittelabhängigkeit! Vgl. weiter unten bzw. (53a, b)]. Ähnlich den Dihydrochloriden der Reihe MeNHNHMe , MeNHNH_2 und N_2H_4 läßt sich auch ein Ansteigen des Schmelz- bzw. Zersetzungspunkts mit abnehmender Substitution der N-Atome durch Methylgruppen beobachten, wie das zum Beispiel bei den PhB-Ringderivaten der Fall ist. Ein eigentümlich thermisches Verhalten, das an die Ausgangsverbindung erinnert, kann beim $(\text{PhBNHNH})_2 \cdot 2\text{ HCl}$ festgestellt werden; das Salz wird bei 294°C teilweise flüssig, kurz darauf wieder fest, um bis 360°C nicht mehr zu schmelzen. Als Ursache ist auch hier ein partieller Umstrukturierungsprozeß der assoziierten freien Verbindung, die durch reversible HCl-Abspaltung bei der hohen Temperatur entstanden sein kann, denkbar. Jedenfalls demonstriert Beispiel (62) den reversiblen Reaktionsablauf der Salzbildung (Versuch 60). Demzufolge läßt sich die HCl aus dem Addukt mit $\text{Ät}_3\text{N}$ wieder abspalten und die freie Ringverbindung isolieren.



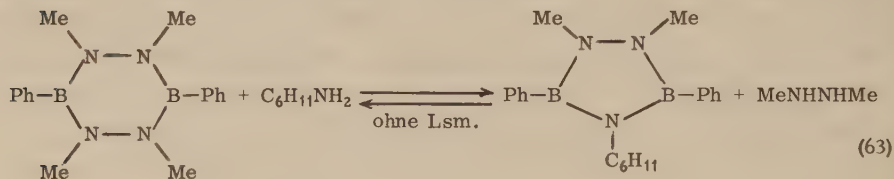
Wegen des als Lösungsmittel verwendeten Dimethylformamids (siehe oben) und der damit verbundenen weitgehenden Zersetzung der Borverbindung sind die Ausbeuten ziemlich niedrig.

Zum Schluß sei noch auf das temperaturabhängige Verhalten hingewiesen, das Ringderivate mit unsubstituierten NH-Gruppen im Gegensatz zu N-permethylierten Verbindungen bei diesen elektrophilen Reaktionen charakterisiert (vgl. die Versuche 49 und 52 mit 56). Wie die Versuchsergebnisse lehren, wird die Reaktivität eindeutig von

der unterschiedlichen Basizität der N-Atome ($\text{MeN} > \text{HN}$) und der damit gekoppelten Dissoziationstendenz beeinflusst. Daß ausschließlich freie solvolisierte, d.h. an die Gegenwart eines Lösungsmittels als Acceptor gebundene, H^+ -Ionen spaltend auf die Ringe und ihre HCl -Derivate einwirken können, bestätigt eindrucksvoll Bildung und Stabilität des Diaddukts nach (53a) bei Zimmertemperatur und überschüssiger HCl .

f) Reaktion mit Aminen

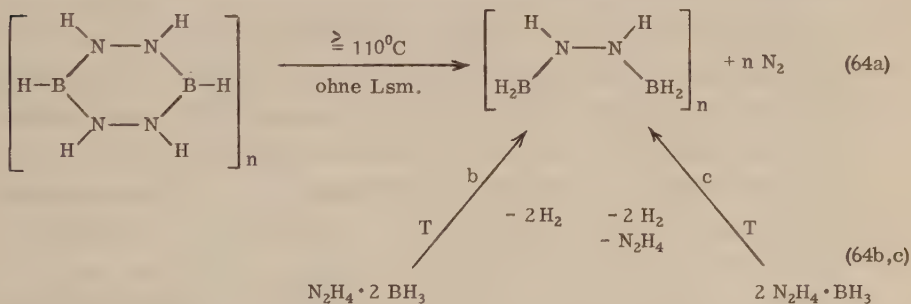
Völlig neue Perspektiven eröffnet im Gegensatz zu den bislang aufgeführten elektro-
philen Reaktionen b-e die nucleophile Umsetzung von Aminen mit Tetrazacyclodiborin-
derivaten im Molverhältnis 1 : 1, die mit der ziemlich glatten Bildung eines bis dato un-
bekannten B_2N_3 -Fünfringsystems überrascht. Der Abbau des Sechsrings zu diesem
neuen Heterocyclus wurde erstmalig am $(\text{PhBNMeNMe})_2$ mit Cyclohexylamin untersucht
(63) (Versuch 65). Da die Stöchiometrie der Reaktion auf keinen Fall verändert werden



darf, muß das Dimethylhydrazin ($\text{Kp.} + 78^\circ\text{C}$) zur Verschiebung des Gleichgewichts
laufend durch Destillation entfernt werden, was jedoch einwandfrei nur bei einem pri-
mären Amin mit entsprechendem Siedepunkt ($\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2$; $\text{Kp.} = 132^\circ\text{C}$) gelingt. Generell
sind dadurch der Variationsbreite des Verfahrens enge Grenzen gesetzt. Nur durch ein
völlig anderes Syntheseprinzip, wie es in Kapitel IV, 2 beschrieben ist, läßt sich auch
ein Derivat des Triazacyclodiborinsystems mit unsubstituiertem 1-N-Atom, das be-
sonderes Interesse beansprucht, darstellen. Für den Mechanismus obiger Umaminie-
rungsreaktion — nucleophile Addition am B-Atom, Ringsprengung, erneute intramole-
kulare Addition und schließlich Eliminierung des Hydrazins — haben die unter III, 2a
erörterten Gesichtspunkte wiederum volle Gültigkeit. Über Struktur, physikalische
und chemische Eigenschaften der Verbindungsklasse informiert Kapitel IV, 5,6. Die Bil-
dung von Borazolderivaten konnte nach (63) nicht festgestellt werden.

g) Thermolyse von (HBNHNNH)_x

Im Gegensatz zu den oft unter Zersetzung zu uneinheitlichen Schmierem schmelzenden Derivate des Cyclotetrazadiborins, ließ das Verhalten des Grundkörpers, der ohne zu schmelzen oder sich stark zu verfärben bei der thermischen Behandlung ab 110°C kontinuierlich ein Gas entwickelt, auf einen einheitlichen Zerfall der Substanz schließen. Pro Mol Ausgangssubstanz wird dabei im Hochvakuum ($< 10^{-4}$ Torr) maximal 1 Mol N₂-Gas frei, das durch Molekulargewichtsbestimmungen identifiziert werden konnte (Versuch 66). Für die Eliminierung von N₂ aus dem Molekülverband sprechen auch die Analysen des Rückstands. Die Dauer des Erhitzens nimmt ebenso wie die Höhe der Temperatur — mehrere Versuche bestätigen das — auf die Stöchiometrie der Reaktion und auf die Zusammensetzung des grauen Festkörpers keinen Einfluß. Obwohl das Ausgangsprodukt in nur wenig reiner Form zu gewinnen ist, lassen die Analysen des Zersetzungsprodukts, die enorme thermische und überraschend hohe hydrolytische Stabilität (sogar Säuren gegenüber!) und vor allem die starke Zunahme der Protonenaktivität, in Verbindung mit der N₂-Eliminierung nur eine Interpretation nach (64a) zu. Das formal dem



Butadien entsprechende isostere Endprodukt wurde schon früher von H. Nöth¹ (nach 64b) sowie Goubeau und Ricker¹⁰ (nach 64c) auf dem thermolytischen Weg aus Hydrazindiboran bzw. Hydrazinmonoboran gewonnen und beschrieben. Die enorme Solvolysebeständigkeit, die sich mit den Angaben der Autoren deckt, deutet darauf hin, daß dieses "anorganische Butadien" auf Grund des Koordinationsbestrebens der B-Atome in hochpolymerer Form — entweder als kondensiertes 6-Ringsystem oder mit völlig unregelmäßiger Struktur — vorliegen muß. Interessant ist vor allem die Übertragung von Hydridionen auf das B-Atom. Größerer Übersichtlichkeit halber wurde die Grundverbindung in (64a) als 6-Ring formuliert, obwohl diese Struktur nicht mit Sicherheit festliegt.

IV. Synthese und Reaktivität von cyclischen fünfgliedrigen Hydrazinoboranen

1. Allgemeine Bemerkungen

Mit den in diesem Kapitel zusammengefaßten Hydrazinoborantypen stellt sich eine Gruppe von Verbindungen vor, denen drei verschiedene und bislang nicht bekannte Fünfringsysteme als Bauelemente zu Grunde liegen. Das größte Interesse galt dabei der Synthese von Cyclo-1.3.4-triaza-2.5-diborinderivaten, da der zum Cyclopentadienyl-anion isoelektronische Aufbau dieses Ringgerüsts ein Verhalten erwarten ließ, das beim organischen "Analogon" zur Bildung von π -Komplexen mit Metallen der Übergangsperiode führen sollte und den Anstoß zu einer Reihe entsprechender Versuche gab (Kap. V).

Die Darstellung der Ringverbindungen gelingt mit recht zufriedenstellenden Ausbeuten nach dem Uaminierungsverfahren.

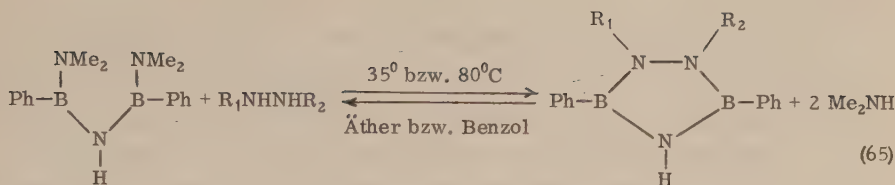
2. Darstellung des Cyclo-1.3.4-triaza-2.5-diborinsystems

a) Aminolyse von Cyclo-1.2.4.5-tetraza-3.6-diborinderivaten

Der erste Vertreter der Reihe konnte durch nucleophilen Ringabbau von $(\text{PhBNMeNMe})_2$ mit Cyclohexylamin nach (63) gewonnen werden. Wie bereits in Kapitel III, 5f ausführlich beschrieben, beschränkt sich das Verfahren auf die Aminolyse mit solchen primären Aminen, die deutlich höher als das freigesetzte Hydrazin siedend. Zur Darstellung von Ringverbindungen mit unsubstituierter NH-Gruppe in 1-Stellung z.B. versagt die Abbaumethode aber vollends, da eine Verschiebung des Gleichgewichts wegen des niederen Siedepunkts von NH_3 nur mit einem Überschuß an diesem Reagens bewerkstelligt werden kann, dieser jedoch ausschließlich zur Bildung von Borazolderivaten führt.

b) Hydrazinolyse von $(\text{PhBNMe}_2)_2\text{NH}$

Mit dem Verfahren der Hydrazinolyse am $(\text{PhBNMe}_2)_2\text{NH}$, durch das vor allem die am N 1-Atom unsubstituierten Derivate des Cyclo-1.3.4-triaza-2.5-diborins zugänglich werden, erfährt das Syntheseprinzip nach (63) eine äußerst wertvolle Ergänzung (65). Dieses Hydrazinolyseverfahren wurde gleichzeitig vom Arbeitskreis Niedenzu zur Darstellung von $(\text{PhBNMe}_2)_2\text{NH}$ herangezogen ¹¹. Die Reaktion führt zunächst wieder zu einem



($\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{H}$; $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{Me}$; $\text{R}_1 = \text{H}$ $\text{R}_2 = \text{Me}$)

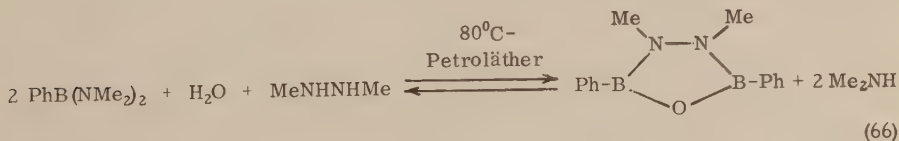
Gleichgewicht, aus dem das leichtflüchtige Me_2NH jedoch unschwer abgetrennt werden kann. Die mit MeNHNHMe , MeNHNH_2 und N_2H_4 — in Äther bzw. Benzol als Lösungsmittel — erzielten Ausbeuten bewegen sich zwischen 65 und 85% der Theorie (Versuche 69, 68, 67). Auf entsprechende Versuche mit $(\text{MeBNMe}_2)_2\text{NH}$, die im Prinzip analoge Ergebnisse erwarten lassen, mußte jedoch verzichtet werden, da keine leistungskräftige Methode zur Synthese des Ausgangsmaterials entwickelt werden konnte; selbst das bei der Darstellung von $(\text{PhBNMe}_2)_2\text{NH}$ (~40% der Theorie) recht bewährte Verfahren der Silazanspaltung²⁸ durch Alkyl-dimethylaminoborchloride enttäuscht durch die äußerst geringen Ausbeuten an $(\text{MeBNMe}_2)_2\text{NH}$.

Mit der eindeutig bevorzugten Eliminierung von Me_2NH — eine Freisetzung von NH_3 wurde nicht beobachtet — erweist sich die Reaktion nach (65) als streng selektiv. Das in erster Linie aus der Entropiebilanz des Systems verständliche Ergebnis der Umsetzung erhärtet damit erneut den Additions-Eliminierungsmechanismus, wie er für Umaminierungsreaktionen gefordert werden muß (Kap. III, 2a).

3. Darstellung des Cyclo-3,4-diaza-1-oxa-2,5-diborinsystems

Einwirkung von H_2O und MeNHNHMe auf $\text{PhB}(\text{NMe}_2)_2$ unter Konkurrenzbedingungen

Das erste Derivat dieser Verbindungsreihe läßt sich überraschend glatt gewinnen, wenn man ein äquimolekulares Gemisch aus H_2O und MeNHNHMe mit $\text{PhB}(\text{NMe}_2)_2$ (Molverhältnis 1:1:2) in Petroläther bei 80°C zur Umsetzung bringt (66) (Versuch 70).

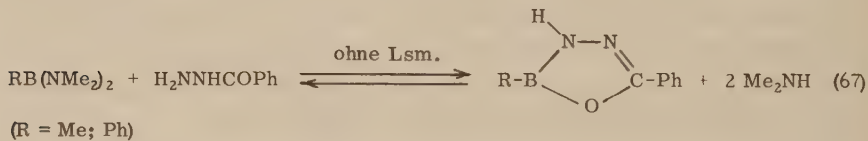


Die Ausbeute liegt mit mehr als 90% der Theorie dabei überraschend hoch. Ein Versuch mit $C_6H_{11}NH_2$, N_2H_4 und $PhB(NMe_2)_2$ (Molverhältnis 1:1:2) z.B. ergab hingegen zu etwa 80% $(PhBNHNH)_2$ und nur in geringer Menge das entsprechende Cyclo- B_2N_3 -Derivat. Das Ergebnis dieses Versuchs bestätigt erneut die gegenüber Hydrazin- bzw. Aminderivaten erheblich gesteigerte Reaktionsgeschwindigkeit des unsubstituierten Hydrazins, wie sie bereits in den in Kapitel III, 2a aufgeführten Meßergebnissen klar zum Ausdruck kommt. Ein nachträglicher Ringabbau durch den langsamer reagierenden Konkurrenzpartner, der analog (63) ebenfalls zu 5-Ringen führen kann, spielt bei dem Versuch mit $C_6H_{11}NH_2-N_2H_4$ nur eine untergeordnete Rolle, da sich das Cyclo-tetraza-diborinderivat durch seine Schwerlöslichkeit einem weiteren Angriff entzieht; bei homogenen Reaktionsgemischen, wie etwa bei (66), jedoch kann dies der Anlaß zu weitgehend falschen Schlüssen sein.

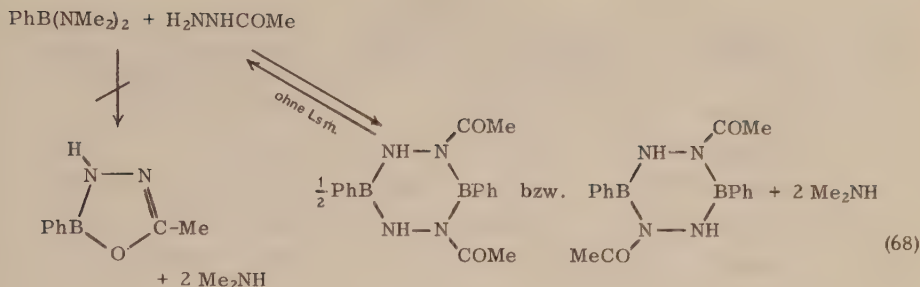
4. Darstellung des 2-Bora-3,4-diaza-1-oxacyclopenten(4)-systems

Durch Umsetzung von $RB(NMe_2)_2$ mit Acylhydraziden

Recht unterschiedliche Ergebnisse sind bei der Hydrazinolyse von $RB(NMe_2)_2$ mit Acylhydraziden festzustellen. Die Darstellung von Derivaten des 5-gliedrigen Cyclus beschränkt sich dabei auf Umsetzungen mit Benzoylhydrazinen (67) (Versuche 71, 73); in Abwesenheit eines Lösungsmittels werden Ausbeuten von etwa 80% der Theorie



erreicht. Mit Acetylhydrazin führt die Reaktion dagegen bei analogen Bedingungen zu einer nicht näher charakterisierbaren Verbindung, der jedoch auf Grund von Borgehalt und Molekulargewichtsbestimmung die Struktur eines Cyclo-tetraza-diborins zugeordnet werden muß (68) (Versuch 72):



Eine Erklärung für das unterschiedliche Verhalten der beiden Acylhydrazine bietet der Vergleich der nach (67) bzw. (68) geforderten Zwischenstufe $[\text{RB(NMe}_2)\text{NHNHCOR}']$ mit den gleich strukturierten Acylhydrazino-diphenylboranen und deren Eigenschaften (Kap. I, 3). Die Bildung von Komplexen durch intramolekulare Addition der CO-Gruppe an die Lücke des B-Atoms, die eine wichtige Vorstufe bei der Verknüpfung zum 5-gliedrigen Cyclus darstellt, unterliegt dabei analog (12) entscheidend dem Einfluß des organischen Liganden auf die CO-Gruppe. Beim Acetylhydrazinoderivat reicht die Komplexbildungstendenz für diese Aufgabe offensichtlich nicht mehr aus. Obwohl das Benzoylhydrazinoboran nach (67) formal in der Isoform $[\text{PhC(OH)=NNHB(NMe}_2)\text{R}]$ reagiert, erfordert der Mechanismus der Umsetzung keine vorhergehende Tautomerisierung, da das Proton auch nach erfolgtem Ringschluß von αN -Atom direkt abgelöst werden kann.

5. Physikalische Eigenschaften, Struktur, NMR- und IR-Spektren

Über die nach den Syntheseverfahren der Abschnitte IV 2, 3 und 4 dargestellten Verbindungen und einige ihrer physikalischen Eigenschaften informiert die Zusammenfassung der Tabelle 11. Die farblosen Festkörper, mit Ausnahme vom Derivat 35 durch gute Löslichkeit und ausgeprägte Kristallisationseigenschaften charakterisiert, überraschen durch eine beachtliche thermische Stabilität, so daß sich z.B. die Verbindungen 37 und 41 ohne nennenswerte Verluste bei stark vermindertem Druck destillieren lassen. Der intensiv aromatische Geruch des Derivats 41 soll der Kuriosität wegen nicht unerwähnt bleiben. Ein wider Erwarten drastisches Ansteigen des Schmelzpunkts ist in der Cyclo-triazadiborinreihe zwischen den Verbindungen mit N-ständigen Liganden und dem Derivat 35 zu beobachten. Die Sonderstellung dieser Substanz wird auch

Tabelle 11

Nr.	Formel	Synth.	Fp in °C	Kp in °C	Ausb. %	μ (Debye)	Versuch
35	(PhBNH) ₂ NH	a	ab 218 (D)		77.6		67
36	(PhB) ₂ (NHNMe)NH	a	69.5-70		66.5		68
37	(PhBNMe) ₂ NH	a	106-108	180-182 / 3 Torr	81.0		69
38	(PhBNMe) ₂ NC ₆ H ₁₁	b	98-102		50.1		65
39	(PhBNMe) ₂ O	c	77-81		90.7	3.245	70
40	PhBNHN=CO(Ph)	d	149-150.5		84.7		71
41	MeBNHN=CO(Ph)	d	47-49	74 /HV	77.3	0.847	73

a = Darst. nach Gl. (65), b = (63), c = (66), d = (67).

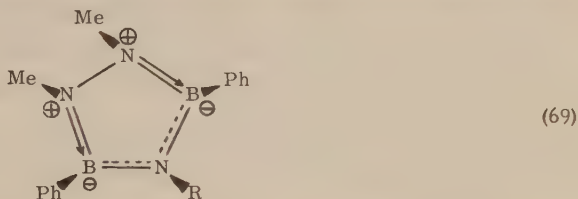
durch das lyophile Verhalten gegenüber nicht protonenaktiven Lösungsmitteln ein-
drucksvoll unterstrichen. In Analogie zu den am Stickstoff unsubstituierten Cyclo-tetra-
zadiborinderivaten, deren physikalische Eigenschaften ebenfalls ganz charakteristisch
von dem der übrigen Vertreter abweichen, läßt sich dieses Phänomen wiederum nur mit
einem hochpolymeren Molekülaufbau befriedigend erklären. Da auch in diesem Fall
keine Anhaltspunkte für eine Assoziation durch Wasserstoffbrückenbindungen vorliegen,
muß eine ausschließliche Verknüpfung über koordinative BN-Beziehungen, die durch
das intermolekulare Einrasten der N-Atome in die Lücken der B-Atome entstehen,
angenommen werden. Wie aus den kryoskopisch ermittelten Molekulargewichten der
Derivate 36-41 (Tab. 11) hervorgeht, beschränkt sich die Assoziationstendenz allein
auf die Verbindung 35. Obwohl bei der Umsetzung von (PhBNMe)₂NH mit N₂H₄ nach
Gleichung (65) grundsätzlich auch nichtcyclische Reaktionsprodukte entstehen könnten,
erscheint die vorwiegende Bildung des 5-gliedrigen Ringsystems aus Analogiegründen
auch hier als sehr wahrscheinlich.

Die wichtigsten Hinweise, die zur Aufklärung der Fünfringstrukturen beitragen konnten,
sind den IR-spektroskopischen Daten der Verbindungen in Tabelle 12 zu entnehmen.
Daß die Substanzklasse eine den Hydrazinoboranen der Kapitel I und III gegenüber ver-
gleichsweise hohe Symmetrie erreicht, kann bereits aus dem verhältnismäßig einfachen
Aufbau der Spektren — besonders bei 37 und 40 (Tab. 12) — gefolgert werden. Eine
eindeutige Bestätigung aber erfährt dieser Rückschluß durch die Konsequenzen, die sich
für die Ringstrukturen aus dem Doppelbindungscharakter der BN-Bindung ergeben.

Tabelle 12

Nr.	Formel	$\tilde{\nu}$ C=N cm ⁻¹	$\tilde{\nu}$ BN cm ⁻¹	$\tilde{\nu}$ NH cm ⁻¹
37	(PhBNMe) ₂ NH	-	1483 1390	3472
38	(PhBNMe) ₂ NC ₆ H ₁₁	-	1486 1394	-
39	(PhBNMe) ₂ O	-	1477	-
40	PhBNHN=CO(Ph)	1567	1515	3333
41	MeBNHN=CO(Ph)	1569	1504	3333

wie er auf Grund der zu größeren Wellenzahlen hin verschobenen Bande der asym. BN-Valenzschwingung — im Bereich von 1483-1515 cm⁻¹ gelegen — gefordert werden muß. Da in den Spektren der Verbindungen 37 und 38 (Tab. 12) außerdem noch die der sym. BN-Valenzschwingung zugehörige Bande (1390 bzw. 1394 cm⁻¹) erscheint, kann den beiden Cyclo-triazadiborinderivaten nur eine planare Molekülstruktur gerecht werden [vgl. (69)]. Der verhältnismäßig geringen Pizerspannung des Modells, ist dabei



nach den Ausführungen zur Struktur der Cyclo-tetrazadiborinderivate (Kap. III, 3) eine für die Stabilität der ebenen Ringform grundlegende Bedeutung beizumessen. Die Lage der Doppelbindungen in der 2.3 und 4.5-Stellung des Ringsystems wird durch den Baker-Nathan-Effekt der Methylgruppen, der die Rückkopplung des freien Elektronenpaares von sp²-hybridisierten N-Atom zum Bp_z-Orbital wirksam unterstützt, bestimmt; im übrigen läßt sich eine derartige Anordnung durch ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchungen bestätigen (s.w.u.). Obwohl für das Derivat 36 (Tab. 11) entsprechende Meßergebnisse ausstehen, scheint eine nach (69) gemäße Struktur der Verbindung, aus Analogiegründen als nahezu sicher. Denkbar ist aber auch eine geschwächte Donorwirkung des "einsamen" N-Atoms in diese, Cyclus, für das dann sp³-Hybridisierung zu diskutieren wäre. Hierauf deutet die ungenügende Absättigung des Triazadiborinsystems hin.

Auch den Derivaten der beiden unter IV, 3, 4 beschriebenen Fünfringsysteme muß auf Grund IR-spektroskopischer Ergebnisse ein planarer Molekülaufbau zuerkannt werden. Im B-Phenyl bzw. B-Methyl-2-bora-3,4-diaza-1-oxa-cyclopenten(4) ersetzt dabei die CN-Doppelbindung, die sich ganz charakteristisch bei 1567 bzw. 1569 cm^{-1} zu erkennen gibt, eine der BN-Gruppen in den übrigen Verbindungen 36-39 (Tab. 11). Diese Bande beweist ebenso wie das Fehlen der C=O-Valenzschwingung, daß eine zunächst gleichfalls zur Diskussion stehende "Aziridinstruktur" für die Substanzklasse nicht zutreffen kann. Überraschenderweise bleibt trotz günstiger sterischer Voraussetzungen — sie erinnern an die Verhältnisse der Verbindung 35 (Tab. 11) — die Bildung von höhermolekularen Aggregaten bei den Derivaten 40 und 41 (Tab. 11) aus. Man geht sicher nicht fehl, die CN-Doppelbindung und den induktiven Effekt des Sauerstoffatoms, der vor allem die BN-Bindung nicht unwesentlich zu verstärken im Stande ist, dafür verantwortlich zu machen.

Eine wertvolle Bestätigung erfahren diese Strukturvorschläge durch die ^1H -NMR spektroskopischen Untersuchungen, deren Ergebnisse in Tabelle 13 zusammengefaßt sind.

Tabelle 13

Nr.	Formel	Lsm. x)	^1H Me
37	$(\text{PhBNMe})_2\text{NH}$	DCCl_3	-3.26
38	$(\text{PhBNMe})_2\text{NC}_6\text{H}_{11}$	CCl_4	-3.08
39	$(\text{PhBNMe})_2\text{O}$	CCl_4	-3.26
41	$\text{MeBNHN}=\text{CO}(\text{Ph})$	CCl_4	-0.69

x) Lösungsmittel Angaben in ppm
(gemessen gegen internen TMS-Standart)

Da sich das N-ständige Proton in den Spektren aber nur ungenügend zu erkennen gibt, bleibt die Aussage auf die Derivate des B_2N_3^- bzw. $\text{B}_2\text{N}_2\text{O}$ -Ringsystems beschränkt. Die ^1H -Signale der NMe-Gruppen in den Verbindungen 37-39 (Tab. 13) rücken, in Übereinstimmung mit den nichtcyclischen Hydrazinoboranen, dabei gegenüber "normalen" Cyclo-

tetrazadiborinderivaten (vgl. Kap. III, 31) deutlich nach höheren Feldstärken. In Kapitel I, 3 wurde bereits darauf hingewiesen, die systematischen Abweichungen innerhalb der Substanzklasse mit einem veränderten Hybridisierungszustand des N-Atoms, wie er für die Rückkoordination erforderlich ist und dessen Einfluß auf die Bindungsverhältnisse der CH_3 -Gruppe erklärt werden kann. Die Gleichwertigkeit der Methylgruppen geht schließlich aus dem einzigen scharfen Signal im Spektrum hervor.

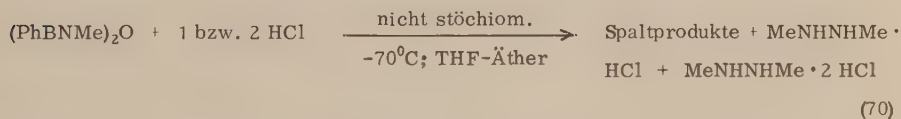
6. Chemische Eigenschaften

a) Allgemeine Bemerkungen

Die chemischen Eigenschaften der Fünfringderivate schließen sich weitgehend dem Verhalten der übrigen, in den Kapiteln I und III beschriebenen Hydrazinoborane an. So tritt auch hier mit protonenaktiven Lösungsmitteln wiederum sehr rasch eine Zersetzung durch Solvolyse ein. Größere Beständigkeit aber zeichnet die Verbindungen gegenüber einem oxydativen Abbau durch Luftsauerstoff aus; es liegt nahe, die geringe Empfindlichkeit mit dem gesättigten Charakter der Derivate in Zusammenhang zu bringen. Unter den Umsetzungen, über die in den folgenden Abschnitten berichtet wird, galt der Reaktion von $(\text{PhBNMe})_2\text{NH}$ mit LiMe und Ph_2BCl im Hinblick auf die Versuche des Kapitels V das besondere Interesse.

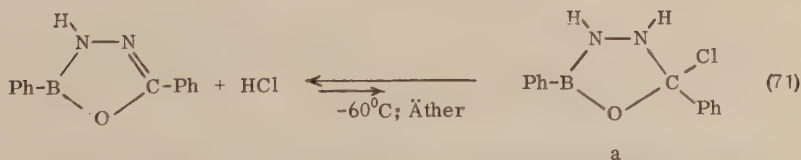
b) Reaktion mit HCl

Die Einwirkung von ätherischer HCl auf $(\text{PhBNMe})_2\text{O}$ (Molverhältnis 1 : 1 bzw. 2 : 1) in THF als Lösungsmittel führt selbst bei Temperaturen von -70°C nur zur Spaltung des Ausgangsprodukts (70). Da die Aufarbeitung des Reaktionsgemischs mit recht großen Schwierigkeiten verbunden ist, wurde darauf verzichtet, neben den Hydrochloriden des



Dimethylhydrazins noch weitere Spaltprodukte zu isolieren. Entsprechende Vorversuche mit $(\text{PhBNMe})_2\text{NH}$ bestätigen, daß auch bei den B_2N_3 -Ringderivaten keine Adduktbildung in Gegenwart eines Solvens zu erwarten ist.

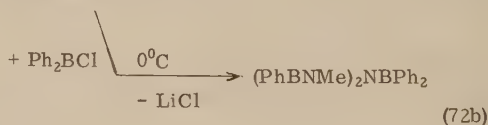
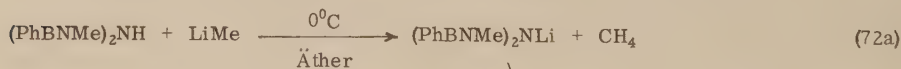
Umsomehr überrascht deshalb die Reaktion zwischen $[\text{PhBNHN}=\text{CO}(\text{Ph})]$ und ätherischer HCl (Molverhältnis 1 : 1), die bei -60°C mit etwa 14proz. Ausbeute ein stabiles 1 : 1-Addukt ergibt (71) (Versuch 74) und — für das Struktur a (71) vorgeschlagen wird.



Der Rückstand besteht den analytischen Bestimmungen zufolge in der Hauptsache aus nicht umgesetztem Ausgangsmaterial, das mit etwas Addukt verunreinigt ist und durch Umkristallisation nur ungenügend in seine Bestandteile getrennt werden kann. Da dieses Substanzgemisch mit ätherischer HCl bei gleichen Konzentrationsverhältnissen erneut zum Addukt in etwa 14proz. Ausbeute abreagiert, trägt die Umsetzung echten Gleichgewichtscharakter. Hinweise auf die Struktur des farblosen, bei 154°C zu einer trüben Flüssigkeit schmelzenden, HCl-Derivats lassen sich dem IR-Spektrum entnehmen. Für die Anlagerung von HCl an die CN-Doppelbindung im Molekül spricht dabei vor allem, daß diese bei 1567 cm⁻¹ gelegene Bande des Ausgangsmaterials im Reaktionsprodukt nicht mehr zu beobachten ist, das Signal der BN-Doppelbindung dagegen wiederum im Bereich von 1515 cm⁻¹ auftritt. Mit dem Strukturvorschlag findet schließlich auch die mangelnde Analogie zum Verhalten der Salze, deren Darstellung in Kapitel III, 5e beschrieben ist, ihre Erklärung. Da außerdem die Hydrolyse der organischen C-Cl-Bindung eine Zeitreaktion darstellt, verwundert die Verzögerung bei der Fällung von AgCl weiter nicht.

c) Reaktion mit LiMe und Ph₂BCl

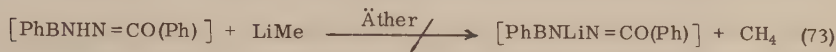
Die Umsetzung von (PhBNMe)₂NH mit LiMe im Molverhältnis 1 : 1 macht deutlich, daß auch die NH-Gruppe des B₂N₃-Ringsystems grundsätzlich einer Säure-Basen Reaktion analog 9 und 10 (Kap. I, 2b) zugänglich ist. Bei 0°C und mit Äther als Lösungsmittel wird dabei, gemessen an der entwickelten Methangasmenge, eine Ausbeute von mehr als 79% der Theorie erreicht (72 a). Im Gegensatz zur Metallierung nichtcyclischer Hydrazinoborane bleibt die Lösung auch während der Reaktion farblos. Die folgende Umsetzung — eine Isolierung der Li-Verbindung erübrigt sich bei diesem Beispiel ebenfalls — mit Ph₂BCl (Molverhältnis 1 : 1) führt unter Abspaltung von LiCl zu dem gewünschten Substitutionsprodukt in 51proz. Ausbeute (72 b) (Versuch 75).



Mit den IR- und ¹H-NMR-spektroskopischen Daten der Verbindung [$\tilde{\nu}$ BN: 1400 und 1484 cm⁻¹; ¹H Me: -3.3 ppm (CCl₃, interner TMS-Standart)] wird die vom planaren

Ringaufbau (69) sich ableitende Struktur erneut bekräftigt.

Inert gegenüber LiMe ist dagegen B-Phenyl-2-bora-3.4-diaza-1-oxa-cyclopenten(4). Die Verbindung entzieht sich dabei ebenso hartnäckig wie das im Kapitel I beschriebene Hydrazonoboran ($\text{Ph}_2\text{BNHN}=\text{CPh}_2$) (24) der Metallierung (73). Das beiden Derivaten gemeinsame $-\text{N}=\text{C}-\text{Ph}$ Strukturelement wird, gemäß den Ausführungen des Kapitels I, 4 e



für das abweichende Verhalten verantwortlich gemacht.

V. Synthese und Reaktivität von σ - bzw. π -Komplexen des Cyclotriazadiborinsystems mit Hg und Fe

1. Allgemeine Bemerkungen

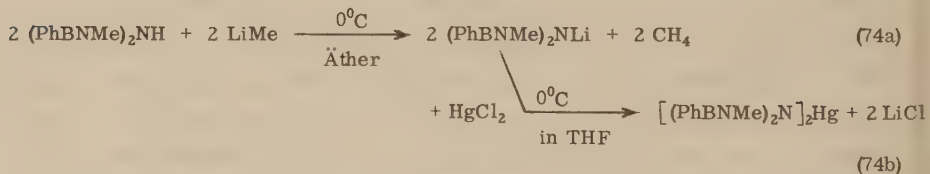
Mit 4π Elektronen und einem nichtbindenden Elektronenpaar am Stickstoffatom 1 weist das ebene und nur aus Heteroatomen aufgebaute Triazadiborinringsystem (Kap. IV, 2) isostere Beziehungen zum Cyclopentadienylanion auf; eine analoge Elektronenbilanz ergibt sich im übrigen auch für das Cyclodiaza-oxadiboringerüst (Kap. IV, 3). Da der B_2N_3 -Cyclus über 6π Elektronen verfügt, sind gegenüber den Metallen der Übergangsperiode bzw. deren Salzen rein formell die Voraussetzungen zur Ausbildung von Durchdringungskomplexen gegeben; der Ladungsneutralität des Fünfringes entsprechend würden dabei aber Verbindungstypen analog der Dibenzolmetallreihe resultieren. Aus MO Berechnungen am Cyclotriazadiborinsystem geht jedoch hervor, daß auf Grund der beachtlichen Energiedifferenz zwischen dem höchsten besetzten bindenden und dem tiefsten unbesetzten antibindenden Molekülorbital echte Cyclopentadienylanioneigenschaften kaum zu erwarten sind¹². Bedeutend günstiger für die Komplexbildung wurden hingegen die Verhältnisse beim Anion des Cyclotriazadiborins beurteilt. Mit den am N-Atom 1 durch Metalliganden substituierten und zudem verhältnismäßig leicht zugänglichen Derivaten des $(\text{PhBNMe})_2\text{NH}$, in denen das B_2N_3 -Anion zumindest vorgebildet ist, bot sich eine besonders wertvolle Möglichkeit zur Klärung dieser Frage. Den Versuchsergebnissen kann vorerst nur die in jüngster Zeit veröffentlichte Cr^0 -Verbindung $(\text{Ät}_6\text{B}_3\text{N}_3)\text{Cr}^0(\text{CO})_3$ ¹³, bei der das aus Heteroatomen bestehende allerdings nicht planare Ringgerüst des Hexaäthylborazols die Funktion eines π -Komplexliganden

übernimmt, an die Seite gestellt werden. Von diesen Komplextypen unterscheiden sich prinzipiell aber solche Derivate, die durch stöchiometrische Säure Basen Beziehung zwischen Metallhalogeniden (z.B. AlCl_3 ¹⁴, GaCl_3 ¹⁵, SiCl_4 ¹⁶, SnCl_4 ^{17,18}, TiCl_4 ^{17,18}, VOCl_3 ¹⁸, HgCl_2 ^{18,19,20}) und Aminoborane zustandekommen und die als reine Donor-Acceptor-Komplexe aufzufassen sind. Die Existenz von analogen Addukten des Hexamethylborazols mit 1 bzw. 3 Mol TiCl_4 ¹⁷ bzw. 1 Mol SnCl_4 ²⁰ demonstriert dabei erneut, daß auch das "anorganische Benzol" in seinem chemischen Verhalten weitgehend von der durch Elektronegativitätsunterschiede geprägten Polarität der BN-Bindung bestimmt wird. Ein erster Beitrag aus der Reihe der Hydrazinoborane zu diesem Thema gelang mit der Darstellung von $(\text{PhBNMe})_2 \cdot 2 \text{FeCl}_3$ und $(\text{MeBNMe})_2 \cdot 2 \text{FeCl}_3$ (Kap. III, 5 d).

2. Darstellung

a) Umsetzung von $(\text{PhBNMe})_2\text{NH}$ mit LiMe und HgCl_2 bzw. FeCl_2 im Molverhältnis 2:2:1

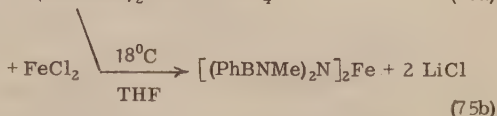
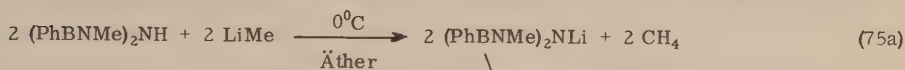
Die in den Kapiteln I, 2 b und IV, 6 c beschriebene Methode zur Darstellung N-substituierter Hydrazinoborane läßt sich mit befriedigendem Erfolg auf die Synthese von Metallderivaten des 2.5-Diphenyl-3.4-dimethyl-cyclo-1.3.4-triaza-2.5-diborins anwenden. Durch Einwirkung der ätherischen Lösung von $(\text{PhBNMe})_2\text{NLi}$ auf in wenig THF gelöstes HgCl_2 bei 0°C im Molverhältnis 2:1 kann mit 40proz. Ausbeute, bezogen auf $(\text{PhBNMe})_2\text{NH}$, die ausgezeichnet kristallisierende Hg-Verbindung $[(\text{PhBNMe})_2\text{N}]_2\text{Hg}$ gewonnen werden (74 a, b) (Versuch 76). Eine Isolierung und Reindarstellung der



metallierten Zwischenstufe ist dabei in Übereinstimmung mit analogen Versuchen früherer Kapitel für die Umsetzungen mit Metallhalogeniden nicht erforderlich. Um die Nebenreaktionen des Li-Cyclotriazadiborins auf ein Minimum zu beschränken, wurden möglichst tiefe Temperaturen auch für dieses und die folgenden Beispiele angestrebt. Da die Reaktionsgeschwindigkeit aber bereits zwischen -5° und -10°C zu gering ist mußte bei 0°C gearbeitet werden. Nebenprodukte, die gleichzeitig mit dem nach (74 b) gebildeten LiCl ausfallen und neben nichtkristallisierbaren, gelben Schmierern auch

wenig metallisches Hg enthalten, verursachen die genaue Färbung des Niederschlags.

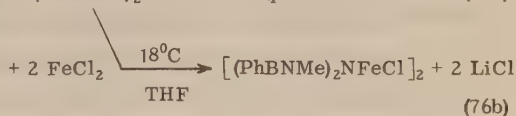
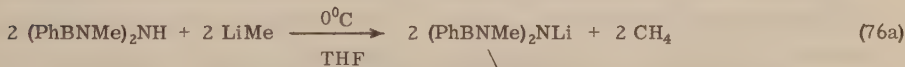
Mit wasserfreiem, in THF suspendierten, FeCl_2 reagiert $(\text{PhBNMe})_2\text{NLi}$ unter stöchiometrischen Verhältnissen bei Zimmertemperatur zum braunen, mikrokristallinen $[(\text{PhBNMe})_2\text{N}]_2\text{Fe}$ ab (75a, b) (Versuch 77). Die Ausbeute erreichte 40%, bezogen auf das Cyclotriazadiborin. Aus dem LiCl Niederschlag, der neben nichtumgesetztem FeCl_2



noch schwerlösliche braune Nebenprodukte enthält, lassen sich keine definierten Verbindungen mehr isolieren.

b) Umsetzung von $(\text{PhBNMe})_2\text{NH}$ mit LiMe und FeCl_2 im Molverhältnis 1 : 1 : 1

Die Synthese des hellbraunen mikrokristallinen $[(\text{PhBNMe})_2\text{NFeCl}]_2$ gelingt durch äquimolekulare Umsetzung von $(\text{PhBNMe})_2\text{NLi}$ mit FeCl_2 bei Zimmertemperatur in 45proz. Ausbeute (76 a, b) (Versuch 78). Da die partielle Substitution der Cl-Atome nur bei



ausschließlicher Verwendung von THF zu einem befriedigenden Ergebnis führt, muß selbstverständlich auch das für die Reaktion (76a) erforderliche LiMe in diesem Solvens dargestellt werden. Durch Zutropfen einer äther. $(\text{PhBNMe})_2\text{NLi}$ -Lösung zur vorgelegten FeCl_2 -Suspension in THF analog (74a, b) wird die Löslichkeit des Eisenchlorids drastisch vermindert, so daß nur ein Unterschuß desselben in die flüssige Phase und damit zur Reaktion gelangen kann; bei entsprechenden Versuchen resultieren daher nur untrennbare Gemische von Mono- und Disubstitutionsprodukt wechselnder Zusammensetzung. Eine Konproportionierung zwischen $[(\text{PhBNMe})_2\text{N}]_2\text{Fe}$ und FeCl_2 konnte unter den Reaktionsbedingungen nicht beobachtet werden. Das nach (76 b) entstehende und in THF ausgezeichnet lösliche LiCl läßt sich erst nach Entfernung des Solvens und Zugabe

von Benzol zusammen mit braunen Nebenprodukten und nichtumgesetztem FeCl_2 als Rückstand abtrennen.

3. Physikalische Eigenschaften, Struktur, NMR- und IR-Spektren

Die nach den Gleichungen (75 a, b) erhaltenen Cyclotriazadiborinmetallderivate, über deren wichtigste physikalische Daten Tab. 14 informiert, sind farblos bzw. braun.

Tabelle 14

Nr.	Formel	Fp. in °C	x) Ausb. %	μ (Debye)	Farbe
42	$[(\text{PhBNMe})_2\text{N}]_2\text{Hg}$	ab 154 (D)	40.1	1.05	farblos
43	$[(\text{PhBNMe})_2\text{N}]_2\text{Fe}$	109-111	40.5	xx)	dunkelbraun
44	$[(\text{PhBNMe})_2\text{NFeCl}]_2$	Verfärb. u. Zers. ab 120	44.9	xx)	hellbraun

x) bezogen auf $(\text{PhBNMe})_2\text{NH}$ xx) Eine Bestimmung war nicht möglich

Sie lösen sich in polaren protoneninaktiven Lösungsmitteln sowie in aromatischen Kohlenwasserstoffen. Zu rasch ausgefällte Präparate bilden eventuell pyrophore Niederschläge oder viskose Öle. Die Thermostabilität der Verbindungen — Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte liegen oberhalb von 100°C — ist beträchtlich. So läßt sich die Verbindung 43 (Tab.14) selbst nach den recht drastischen Bedingungen von Versuch 79, bei dem diese 8 Stunden in Cyclopentadien (bzw. Dicyclopentadien) bis auf 170°C erhitzt wurde, wieder unverändert aus dem Gemisch zurückgewinnen. Ohne erkennbare Zerfallserscheinungen verlief im übrigen auch der allerdings mißglückte und deshalb nach 1 Stunde abgebrochene Versuch, das Reaktionsprodukt im Hochvakuum durch Sublimation zu reinigen; die Arbeitstemperaturen erreichten dabei zeitweise sogar 200°C ! Abweichungen von den errechneten Formelgewichten treten nur beim $(\text{PhBNMe})_2\text{NFeCl}$ auf. Der Aufbau des Moleküls erweist sich nach den kryoskopischen Untersuchungen in Benzol im Gegensatz zu den beiden monomeren Metallderivaten 42 und 43 (Tab. 14) als dimer.

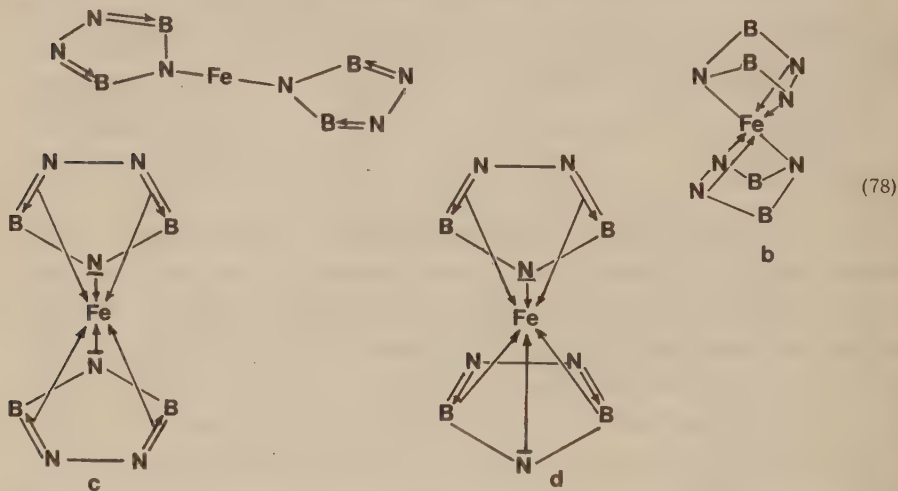
Die Substitution am Cyclotriazadiborinsystem eröffnet eine ganze Reihe interessanter Strukturmöglichkeiten. Für die Quecksilberverbindung z.B. stehen, nachdem eine rein salzartige Verknüpfung zumindest bei den hier beschriebenen Derivaten mit Sicherheit ausgeschlossen werden kann, nur die drei unter (77a, b, c) aufgeführten nichtionischen

Tabelle 15

Nr.	Formel	Lsm. x)	¹ H N-Me xx)
42	$[(\text{PhBNMe})_2\text{N}]_2\text{Hg}$	CCl_4	-3.2
43	$[(\text{PhBNMe})_2\text{N}]_2\text{Fe}$	DCCl_3	-3.31
44	$[(\text{PhBNMe})_2\text{NFeCl}]_2$	DCCl_3	-3.35

x) Lösungsmittel
 xx) Angaben in ppm
 (gemessen gegen internen
 TMS-Standart)

Neue Aspekte vermitteln die Untersuchungen am $[(\text{PhBNMe})_2\text{N}]_2\text{Fe}$. Mit den Abbildungen (78 a, b, c) werden wie beim vorhergehenden Beispiel zunächst wiederum drei



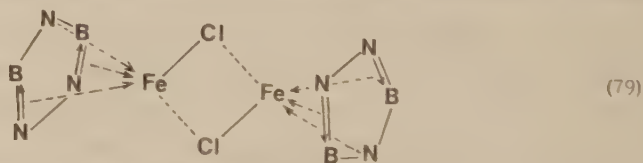
Strukturtypen zur Diskussion gestellt. Sowohl die chemischen als auch viele der eingangs erwähnten physikalischen Eigenschaften sprechen bereits für einen vom Quecksilberderivat prinzipiell abweichenden Molekülaufbau. Neben der tiefen Eigenfarbe der Eisenverbindung und seiner ausgezeichneten thermischen Stabilität überrascht dabei vor allem die geringe Reaktionsbereitschaft, so z.B. gegenüber Luftsauerstoff, Feuchtigkeit, Säuren und sogar konzentrierten Laugen (Kap. V, 4). Das farblose Quecksilberderivat hingegen wird, um nur einige der wichtigsten Eigenschaften zu nennen, vergleichsweise rasch hydrolytisch und oxidativ verändert (Kap. V, 4). Nicht weniger eindrucksvoll dokumentiert sich das ungewöhnliche Verhalten des $[(\text{PhBNMe})_2\text{N}]_2\text{Fe}$ auch im Versuch 79, wo selbst mehrstündiges Kochen in Cyclopentadien zu keiner Ferrocenbildung führt. Die eklatanten Unterschiede und der zuletzt zitierte Versuch machen bereits hinreichend klar, daß eine Amidstruktur (78 a) für die Eisenverbindung auf

keinen Fall in Frage kommen kann. Bedeutende Schwierigkeiten, wenngleich in weit geringerem Maße, erwachsen der Interpretation aber auch durch den "inneren Amin-komplex" von (78b). Umso zwangloser lassen sich die Substanzeigenschaften dagegen mit dem letzten Vorschlag, einem in zwei Rotationsisomeren vorgestellten ferrocen-analogen Durchdringungskomplex erklären (78c, d). Das Eisenatom erreicht durch die Einbeziehung der π -Elektronen eine abgeschlossene Edelgasschale (Auffüllung der 3 d und 4 p Niveaus!), die Molekel selbst nimmt also diamagnetische Eigenschaften an. ^1H NMR-spektroskopische, nach der Methode von H.P. Fritz und K.E. Schwarzahns durchgeführte Untersuchungen an der Substanz bestätigen indes eindeutig deren diamagnetisches Verhalten. Da bei den übrigen Strukturvorschlägen ausschließlich mit einer von Fe(II)-Amiden bzw. Ammoniakaten bevorzugten paramagnetischen Hochspinelektronenanordnung zu rechnen ist, erbringt dieses Meßergebnis somit gleichzeitig den Beweis für das Vorliegen des ursprünglich aus rein chemischen Überlegungen geforderten Niedrigspinkonzepts. Die gegenseitige Orientierung der beiden Liganden läßt nach diesem Modell insgesamt 10 Rotationsisomere — 5 Staffelformen und ebensoviele ekliptische Einstellungen — zu; jeweils zwei Paare präsentieren sich auf Grund ihrer Symmetriebeziehungen dabei als optische Antipoden. In (78c, d) ist jedes der beiden Konstellationssysteme nur durch das Isomere größter Molekülsymmetrie vertreten. Wie das einzige und zugleich scharfe CH_3 -Signal im ^1H NMR-Spektrum (-3.31 ppm; Tab. 15) in der Tat beweist, bleibt die Diskussion auf diese allein über magnetisch äquivalente Methylgruppen verfügenden Konformationen beschränkt. Eine exaktere Zuordnung erlaubt das spektroskopische Untersuchungsmaterial allerdings nicht mehr. Nachdem sich die beiden Formen aber in Bezug auf ihre elektrischen Eigenschaften ganz eklatant unterscheiden (nur die (78c) entsprechende Struktur läßt ein Dipolmoment erwarten!), wurde versucht, mit Hilfe dieses physikalischen Kriteriums eine Klärung zu erreichen. Leider versagt jedoch auch diese Methode: aus den Messungen können nämlich, bedingt durch die enorme Farbintensität der benzolischen Lösungen, keine zuverlässigen Werte für die Brechungsindizes und damit für das Dipolmoment gewonnen werden. Bis zur exakten Klärung des Problems durch eine Röntgenstrukturanalyse müssen, wenn auch (78c) aus energetischen Gründen der Vorzug gebührt, vorerst also beide Vorschläge Berücksichtigung finden.

Besonders aufschlußreich ist natürlich wieder der Vergleich zwischen den NMR-Daten von Ausgangsverbindung und Substitutionsprodukt. Die elektronische Abschirmung der CH_3 -Gruppen zum Beispiel wird, wie das gegenüber $(\text{PhBNMe})_2\text{NH}$ (-3.26 ppm; Tab. 13)

nur geringfügig verschobene ^1H NMR-Signal bei -3.31 ppm (Tab. 1-) zeigt, vom Ligandenwechsel praktisch nicht berührt. Der Quotient aus Phenyl- und Methylprotonen — das Spektrum liefert einen Wert von $6:10.2$ — stimmt mit der Theorie ($6:10$) sehr gut überein. Vergleichsweise groß ist der Einfluß, den der neue Ligand auf die B-Atome bzw. deren elektronische Umgebung nimmt, und der sich in einer Verschiebung des ^{11}B NMR-Signals um -2.9 ppm dokumentiert (-29.7 ppm für $(\text{PhBNMe})_2\text{NH}$; -26.8 ppm für das Eisenderivat; beide Meßwerte sind auf den externen Standard von BF_3OEt_2 bezogen). Die Signalverschiebung nach höheren Feldstärken entspricht in der Tat den Forderungen der Metallocenstruktur; sie stellt, nachdem bei (78b) infolge koordinativer Bindungen (positivierte N-Atome!) genau der entgegengesetzte Effekt zu erwarten ist, darüber hinaus ein echtes Strukturkriterium dar. Nur der Vollständigkeit halber sei noch erwähnt, daß aus ähnlichen Gründen auch (78a) verworfen werden muß. Als wenig brauchbar für die Strukturaufklärung erwiesen sich die IR-Spektren der Substanz. Sie weichen von dem der Ausgangsverbindung nur wenig ab.

Ein zum Teil ganz analog eklatantes chemisches und physikalisches Verhalten kann auch bei der mit Nr. 44 in Tabelle 14 aufgeführten Eisenverbindung beobachtet werden. Neben der intensiv braunen Eigenfarbe fällt dabei wieder die erstaunlich geringe Luftempfindlichkeit der Substanz auf; ein π -komplexartiger Molekülaufbau liegt somit aus Analogiegründen sehr nahe. Die diamagnetischen Eigenschaften der Verbindung (Messungen an der magnetischen Waage) lassen den Schluß dabei umso zwingender erscheinen. Den Gegebenheiten wird unter gleichzeitiger Berücksichtigung des dimeren Molekülcharakters der Verbindung am besten eine Struktur gerecht, wie sie (79) formal zur Diskussion stellt. Ein edelgasartiger Schalenabschluß gelingt den Fe-Atomen in diesem



Niedrigspinkomplex trotz Einbeziehung zusätzlicher Elektronendonatoren (Chlorbrücken!) allerdings nicht mehr. Das Konzept von (79) kann in Anbetracht des geringen chemischen und physikalischen Untersuchungsmaterials — für die IR-Spektren gilt das beim $(\text{PhBNMe})_2\text{N}]_2\text{Fe}$ gesagte — natürlich nur als ein erster Versuch zur Strukturdeutung aufgefaßt werden. Die exakte Klärung dürfte der komplizierteren Verhältnisse wegen nur von einer Röntgenstrukturanalyse zu erwarten sein.

4. Chemische Eigenschaften

a) Allgemeine Bemerkungen

Das chemische Verhalten der Hg-Verbindung ist mit dem der meisten der hier beschriebenen Hydrazinoborane weitgehend identisch. An der Luft wird die Substanz, wie die bereits nach kurzer Zeit zu beobachtende Gelbfärbung bestätigt, rasch oxidativ und hydrolytisch abgebaut. Sehr schnell verläuft auch die Solvolyse in protonenaktiven Lösungsmitteln, verdünnten Säuren und Basen; in reinem Wasser ist sie auf Grund der schlechten Kristallbenetzung allerdings etwas verzögert. Eine nach mehreren Stunden bereits merkliche Zersetzung unter Abscheidung von elementarem Hg und Gelbfärbung der überstehenden Lösung erfährt die lagerbeständige Substanz überraschenderweise in CCl_4 ; Tageslicht scheint die Reaktion zu beschleunigen.

Auffallende chemische Eigenschaften zeigt indessen $[(\text{PhBNMe})_2\text{N}]_2\text{Fe}$. Die Verbindung kann z.B., soweit sie nicht in pyrophorer Form vorliegt, über Wochen an der Luft ohne erkennbare Zersetzung aufbewahrt werden. Als vollkommen inert erweist sie sich auch bei der Behandlung mit protonenaktiven Lösungsmitteln, verdünnten Säuren und Laugen. Am meisten überrascht aber wohl, daß selbst konzentrierte KOH erst in der Siedehitze eine Zersetzung bewirkt. Verhältnismäßig rasch abgebaut wird das Fe-Derivat von konzentrierter H_2SO_4 und Perhydrol. Viele dieser Eigenschaften, wie z.B. die Luftunempfindlichkeit, findet man auch beim $[(\text{PhBNMe})_2\text{NFeCl}]_2$ wieder. Gegenüber Alkali ist die Substanz aber nicht mehr stabil.

b) Reaktion mit Cyclopentadien

$[(\text{PhBNMe})_2\text{N}]_2\text{Fe}$ läßt sich mit Cyclopentadien trotz energischer Versuchsbedingungen — 8stündiges Kochen der Mischung bei Badtemperaturen bis zu 170°C — nicht zur Reaktion (Ferrocenbildung) bringen (80) (Versuch 79). Die Verbindung kann anschließend nahezu quantitativ wieder zurückgewonnen werden.



Mit diesem Ergebnis stellt das disubstituierte Fe-Derivat erneut eine enorme Stabilität recht eindrucksvoll unter Beweis.



C. Beschreibung der Versuche



I. Apparative Hilfsmittel und Analysenmethoden

1. Apparative Hilfsmittel

Da die hier beschriebenen Borverbindungen, von wenigen Ausnahmen abgesehen, verhältnismäßig rasch einem oxidativem und hydrolytischem Abbau unterliegen, mußten sämtliche Versuche in einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt werden. Geringe Feuchtigkeitsmengen im handelsüblichen Stickstoff machten dabei eine vorherige Trocknung des Gases in einem mit Sicapent beschickten Turm erforderlich. Besonders wertvoll erwies sich die Verwendung von Ein- bzw. Mehrhalskolben mit angesetztem Belüftungshahn. Die Reaktionsgefäße, je nach Bedarf mit Rückflußkühler, Tropftrichter, Magnet- bzw. KPG-Rührer versehen, wurden gegen Luftzutritt nach außen hin durch einen N_2 -Strom mittels Blasenähler oder Hg-Rückschlagventil "abgeschlossen". Für bestimmte Destillationsaufgaben, Messungen von Gasvolumina bzw. Molekulargewichten, vor allem aber zur Entfernung der an Hydrazinboranen oft hartnäckig anhaftenden Lösungsmittelreste war eine Hochvakuumanlage unerlässlich. Zur Methangasbestimmung bei Metallierungsreaktionen wurde eine Bunte-Bürette verwendet.

2. Analysenmethoden

a) Bor

Der Aufschluß der Substanzen (Einwaage ~ 100 mg) gelingt durch Versetzen mit 10-15 ml konz. H_2SO_4 und etwa der gleichen Menge an 30proz. H_2O_2 . Wegen der stark exothermen Reaktion empfiehlt sich ein portionsweises Zugabe des Perhydroxids. Verbindungen mit H-B-Gruppen werden zuerst mit wenig H_2O hydrolysiert. Gegen Ende kocht man den farblosen Kolbeninhalt unter Rückfluß bis zur völligen Zersetzung des restlichen H_2O_2 , neutralisiert, gibt Mannit zu und titriert mit 0,1n NaOH-Lösung gegen Bromthymolblau. Fe^{3+} -Ionen, die durch Eigenfarbe und Pufferwirkung erheblich stören, müssen vorher als $Fe(OH)_3$ abgetrennt werden. Die flammenphotometrische Borbestimmung läßt sich in diesen Fällen nur dann mit Erfolg heranziehen, wenn man die mit Methanol solvolysierte Fe-Verbindung gegen eine gleichprozentige Fe^{2+} bzw. Fe^{3+} -Eichlösung mißt. Ähnliche Komplikationen führten auch bei fluorhaltigen Substanzen zur Anwendung dieses physikalischen Bestimmungsverfahrens.

b) Stickstoff

N-Werte lassen sich verbrennungsanalytisch nach Dumas oder durch direkte Titration

hydrolysierbarer Verbindungen mit 0,1n HCl-Lösung gegen Methylrot, bei N_2H_4 auch bromatometrisch mit 0,1n KBO_3 -Lösung ermitteln.

c) Kohlenstoff, Wasserstoff

Kohlenstoff und Wasserstoff wurden durch Verbrennungsanalyse bestimmt.

d) Chlor

Da die Chlorverbindungen bei Z.T. leicht hydrolysieren, kann die Lösung nach Zugabe von HNO_3 mit 0,1n $AgNO_3$ -Lösung nach Volhard direkt titriert werden. Bei $[(PhBNMe)_2NFeCl]_2$ jedoch war ein trockener Aufschluß mit Na_2O_2 in der Wurzschmitt-bombe erforderlich.

e) Fluor

Für das nach a. aufgeschlossene Derivat eignet sich am besten die colorimetrische Bestimmung mit Hilfe von Peroxittitanschwefelsäure ²¹.

f) Schwefel, Phosphor

Die gravimetrische Bestimmung als $BaSO_4$ bzw. $Mg_2P_2O_7$ wurde im Mikrolabor ausgeführt.

g) Eisen

Der nach a. erhaltene Aufschluß kann mit 0,1n $K_2Cr_2O_7$ -Lösung und Diphenylamin-p-sulfonsäure als Indikator direkt titriert werden.

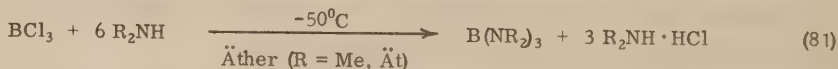
h) Molekulargewicht

Die Molekulargewichte wurden in 25 ml Benzol, Dioxan oder Bromoform kryoskopisch ermittelt.

II. Ausgangspräparate

1. Tris(dialkylamino)-boran ²²

Nach Gleichung (81) wird ein Überschuß an Dimethyl- bzw. Diäthylamin in Äther bei $-50^{\circ}C$ durch Einleiten von BCl_3 unter kräftigem Rühren zur Umsetzung gebracht



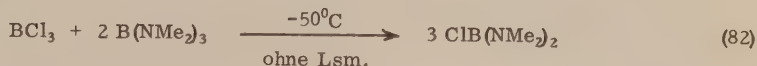
$B(NMe_2)_3$ läßt sich daraus in 60-80proz. Ausbeute isolieren.

$\text{B}(\text{NMe}_2)_3$: Kp. = 39-40,5°C/10 Torr Dichte: 0,8321/18°C

$\text{B}(\text{N}^\wedge\text{t})_3$: Kp. = 81-83°C/4 Torr Dichte: ~ 0,818/18°C

2. Bis(dimethylamino)-borchlorid ²³

Konproportionierung von BCl_3 mit $\text{B}(\text{NMe}_2)_3$ bei -50°C ohne Lösungsmittel nach der Gleichung

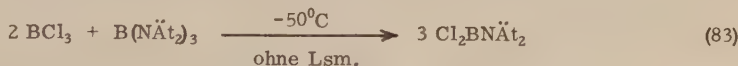


Die Ausbeuten erreichen mehr als 90% der Theorie.

$\text{ClB}(\text{NMe}_2)_2$: Kp. = 37-38°C/10 Torr Dichte: 0,9733/18°C

3. Diäthylaminobordichlorid ²⁴

$\text{Cl}_2\text{BN}^\wedge\text{t}_2$ ist durch Konproportionieren von BCl_3 mit $\text{B}(\text{N}^\wedge\text{t})_3$ unter analogen Bedingungen wie bei (82) leicht nach der Gleichung



mit 82proz. Ausbeute zugänglich.

$\text{Cl}_2\text{BN}^\wedge\text{t}_2$: Kp. = 50,5°C/20 Torr Dichte: 1,05/18°C

4. Bis(dimethylamino)-boran ²⁵

$\text{ClB}(\text{NMe}_2)_2$ wird mit einer Suspension von feinstgemahlenem LiH in Äther versetzt und 1 Stde. unter Rückfluß gekocht (84). Nach dem Abfrühen ist das Boranderivat durch Destillation in einer

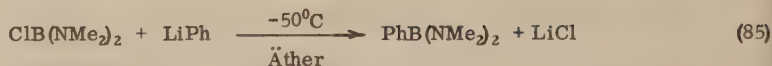


Ausbeute von 79% der Theorie zu erhalten.

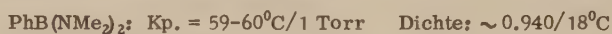
$\text{HB}(\text{NMe}_2)_2$: Kp. = 106-108°C/720 Torr Dichte: 0,7667/19°C

5. Bis(dimethylamino)-phenylboran ²⁶

Nach der Gleichung



wird zu vorgelegtem $\text{ClB}(\text{NMe}_2)_2$ bei -50°C die ätherische Lösung von LiPh [Darstellung siehe (94)] langsam und unter kräftigem Rühren getropft. Danach läßt man das Gemisch auftauen, frittet vom LiCl ab, entfernt den Äther durch Destillation, frittet nun von dem der LiPh -Darstellung entstammenden LiBr -Niederschlag ab und fraktioniert schließlich im Ölvakuum. Ausbeute: 60% der Theorie.



6. Bis(dimethylamino)-methylboran ²⁶

Die Darstellung gelingt entsprechend den Ausführungen 5. durch Umsetzung von $\text{ClB}(\text{NMe}_2)_2$ mit einer ätherischen LiMe -Lösung [Darstellung siehe (94)] bei -40°C (6).

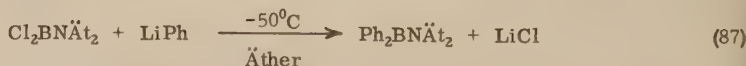


Ausbeute: 60% der Theorie.

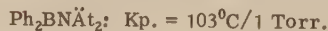


7. Diäthylamino-diphenylboran

$\text{Cl}_2\text{BN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ wird mit ätherischer LiPh -Lösung [Darstellung siehe (94)] analog (85) bei -50°C nach



zur Reaktion gebracht. Nach der anschließenden Verarbeitung des Gemisches, wie unter 5. beschrieben, läßt sich das bei Zimmertemperatur bereits feste $\text{Ph}_2\text{BN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ durch mehrmaliges fraktionieren in 71proz. Ausbeute isolieren.



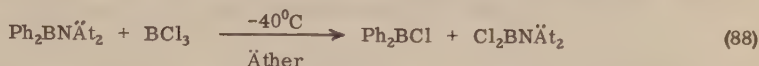
8. Phenylbordichlorid ²⁷

Durch Umsetzung von BCl_3 mit SnPh_4 in CCl_4 . Ausbeute: 65% der Theorie.

PhBCl_2 : Kp. = 66-66,5/11 Torr Dichte: 1.202/18°C

9. Diphenylborchlorid

Das von Borsäure-tri-n-butylester ausgehende und etwas umständliche Vierstufenverfahren wurde durch folgende Synthese ersetzt: Entsprechend Gleichung (88) werden 16 g ($\hat{=}$ 136.6 mMol) BCl_3 bei -40°C auf die Lösung von 32.3 g ($\hat{=}$ 136 mMol) $\text{Ph}_2\text{BN}\ddot{\text{A}}\text{t}_2$

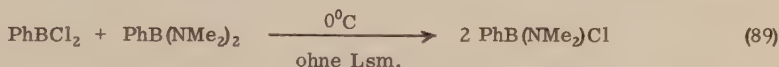


in 100 ml Äther unter kräftigem Rühren kondensiert. Man läßt das Gemisch langsam auftauen, destilliert zuerst unter Normaldruck das Lösungsmittel, bei 50°C/20 Torr sodann gebildetes $\text{Cl}_2\text{BN}\ddot{\text{A}}\text{t}_2$ (19 g $\hat{=}$ 123.5 mMol = 91%) ab. Diphenylborchlorid wird schließlich durch Fraktionierung des Rückstands in einer Ausbeute von 81% der Theorie ($\hat{=}$ 22 g) erhalten.

Ph_2BCl : Kp. = 96-100°C/10⁻¹ Torr Dichte: ~ 1.189/18°C

10. Dimethylamino-phenylborchlorid

Darstellung durch Konproportionierung nach Gleichung (89): Zu 14.1 g ($\hat{=}$ 80.2 mMol) $\text{PhB}(\text{NMe}_2)_2$ werden bei 0°C unter kräftigem Rühren 12.7 g ($\hat{=}$ 80.2 mMol) PhBCl_2 getropft.



Die Destillation des Reaktionsgemischs bei vermindertem Druck ergibt 26 g ($\hat{=}$ 96% der Theorie) Reinprodukt.

$\text{PhB}(\text{NMe}_2)\text{Cl}$: Kp. = 98-100°C/10 Torr

11. $[\text{MeB}(\text{HNMe}_2)_2\text{Cl}] \text{Cl}$ ²⁶

Umsetzung von $\text{MeB}(\text{NMe}_2)_2$ mit ätherischer HCl unter kräftigem Rühren im Molverhältnis 1:2 bei 0°C (90):



12. Dimethylamino-methylborchlorid ²⁶

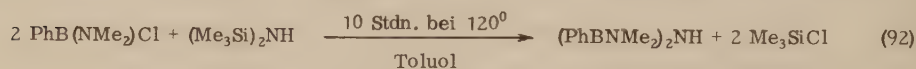
In 77proz. Ausbeute zugänglich durch Pyrolyse von $[\text{MeB}(\text{HNMe}_2)_2\text{Cl}]\text{Cl}$ (91):



$\text{MeB}(\text{NMe}_2)\text{Cl}$: Kp. = $94-96^\circ\text{C}/720$ Torr (Fp._{Dimer} = 45°C)

13. Bis(Phenyl-dimethylaminoboryl)amin ²⁸

Darstellung mit Hilfe der Silazanspaltungsreaktion (92): 58 g ($\hat{=}$ 346,4 mMol) $\text{PhB}(\text{NMe}_2)\text{Cl}$



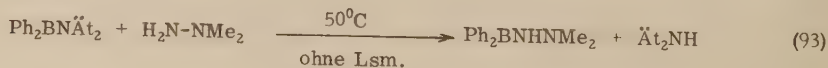
kocht man mit 28 g ($\hat{=}$ 173,2 mMol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ in 25 ml Toluol 10 Stdn. lang unter Rückfluß. Anschließend wird das Lösungsmittel und Me_3SiCl (29 g $\hat{=}$ 77,5% der Theorie) unter Normaldruck abdestilliert und der Rückstand im Ölvakuum fraktioniert; $(\text{PhBNMe}_2)_2\text{NH}$ geht dabei zwischen 120° und 130°C über. Ausbeute 21 g $\hat{=}$ 44% der Theorie; Dichte $\sim 0,95/18^\circ\text{C}$.

14. Bis(Methyl-dimethylaminoboryl)amin

Durch Umsetzung von $\text{MeB}(\text{NMe}_2)\text{Cl}$ mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ in Xylol analog (92) kann nach Abtrennung von Lösungsmittel und Me_3SiCl ($\hat{=}$ 74% der Theorie) $(\text{MeBNMe}_2)_2\text{NH}$ in etwa 50proz. Ausbeute als Rohprodukt isoliert werden (Kp. = $68-70^\circ\text{C}/10$ Torr; $\text{C}_{\text{ber}} = 46,54\%$ $\text{C}_{\text{gef}} = 45,28\%$; $\text{H}_{\text{ber}} = 12,37\%$ $\text{H}_{\text{gef}} = 11,63\%$). Da die weitere Reinigung — mehrmaliges Fraktionieren des Reaktionsgemischs — unbefriedigend verläuft und auf Grund von Zersetzungerscheinungen außerdem zu erheblichen Substanzverlusten führt, empfiehlt sich die Verwendung des Rohprodukts.

15. ω -Dimethylhydrazino-diphenylboran

Nach Gleichung (93) erhitzt man das Gemisch aus 6,5 g ($\hat{=}$ 27,5 mMol) $\text{Ph}_2\text{BN}\ddot{\text{A}}\text{t}_2$ und 1,66 g $\hat{=}$ 2,1 ml ($\hat{=}$ 27,5 mMol) $\text{H}_2\text{N-NMe}_2$ zunächst $\frac{1}{2}$ Stde. lang auf 50°C , steigert dann allmählich die Temperatur, wobei $\ddot{\text{A}}\text{t}_2\text{NH}$ abdestilliert, und fraktioniert schließlich im

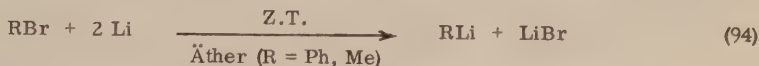


Ölvakuum. Ausbeute 4.5 g $\hat{=}$ 73% der Theorie.

$\text{Ph}_2\text{BNHNMe}_2$: Kp. = 115-130°C/1 Torr

16. Phenyl- bzw. Methyl lithium ²⁹

Die ätherischen Lösungen dieser metallorganischen Verbindungen sind nach der Gleichung



in Ausbeuten um 90% leicht zugänglich; LiBr bleibt dabei in Lösung.

Durch Verwendung von MeCl anstelle von MeBr lassen sich die für Metallierungsreaktionen erforderlichen halogenfreien LiMe-Lösungen gewinnen (95) ³⁰:



17. Hydrazin ³¹

Als Ausgangsmaterial für die Darstellung von absolutem Hydrazin dient $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, das sich beim Erhitzen mit festem NaOH in 2 flüssige Phasen trennt; da die spezifisch leichtere Schicht aber nur oberhalb von 100°C einen maximalen Gewichtsanteil von 92% Hydrazin erreicht, muß die Abtrennung durch Dekantieren bzw. Abheben bei dieser Temperatur vorgenommen werden. Anschließend rührt man das Konzentrat 2 Stdn. lang bei Zimmertemperatur kräftig mit BaO ⁺⁾ durch und kondensiert im Hochvakuum vorsichtig ab. 2-3maliges Wiederholen des Vorgangs ergibt wasserfreies Hydrazin.

N_2H_4 : Fp. = 1.4°C; Dichte = 1.011/18°C

18. Methylhydrazin; Phenylhydrazin; N.N-Dimethylhydrazin

Die Absolutierung der von der Firma Fluka Chemie bezogenen Präparate gelingt bei den Methylhydrazinen am besten durch 2stündiges Kochen mit BaO [siehe Anmerkung unten] und Abdestillieren unter Normaldruck. Größere Mengen Feuchtigkeit zwingen allerdings zu einer 2-3maligen Anwendung der Trockenmethode. Beim Phenylhydrazin genügt eine einmalige Vakuumdestillation über festem NaOH.

⁺⁾ Zur Verbesserung der Wasseraufnahmekapazität von BaO muß es vorher im Ölvakuum 2 Stdn. lang bei etwa 140°C ausgeheizt werden.

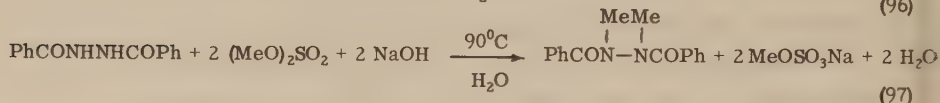
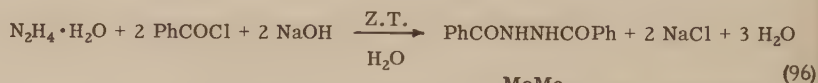
MeNHNH₂: Kp. = 87-88°C/720 Torr; Dichte = 0.878/18°C.

PhNHNH₂: Kp. = 72°C/1 Torr; Dichte = 1.0978/18°C

Me₂NNH₂: Kp. = 62-63°C/720 Torr; Dichte = 0.791/18°C

19. N,N'-Dimethylhydrazin

Das Dihydrochlorid der Base wird nach einem Dreistufenverfahren gewonnen (96-98) ³²:



Die nach (98) erhaltene Reaktionsmischung - vom Rohprodukt aus (97) her mit MeOSO₃Na usw. verunreinigt - läßt man über Nacht stehen, saugt von der größtenteils auskristallisierten Benzolsäure ab, bringt das Filtrat zur Trockne und löst das Dihydrochlorid mit heißem, absolutem Äthanol heraus. Nach dem Einengen der Lösung und Zugabe von Äther fällt MeNHNHMe · 2 HCl aus. Das Produkt kann aus Äthanol/Äther umkristallisiert werden. 2 Mol Hydrazinhydrat ergeben etwa 80 g N,N'-Dimethylhydrazindihydrochlorid.

Die in der Literatur verschiedentlich geforderte langwierige Abtrennung der Benzoesäure durch Wasserdampf-Destillation kann ohne Ausbeuteverlust entfallen.

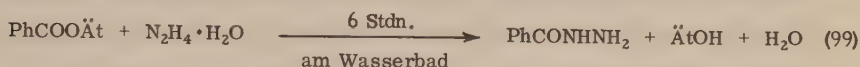
MeNHNHMe · 2 HCl: Fp. = 165-167°C

Zur Gewinnung der freien Base versetzt man das in einer Destillationsapparatur trocken vorgelegte Salz sehr langsam mit hochkonzentrierter NaOH (heftige Reaktion!) im Molverhältnis 1:2 und destilliert bis zu einer Siedetemperatur von 100°C ab. Nach Zugabe von festem NaOH scheidet sich das Hydrazinderivat als spezifisch leichtere Phase ab. Anschließend wird über festem NaOH destilliert und mit BaO, wie unter 18. beschrieben, absolutiert.

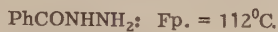
MeNHNHMe: Kp. = 78-80°C/720 Torr; Dichte = 0.8274/18°C

20. Benzoylhydrazin ³³

Die Verbindung ist aus Benzoessäureäthylester und Hydrazinhydrat nach der Gleichung

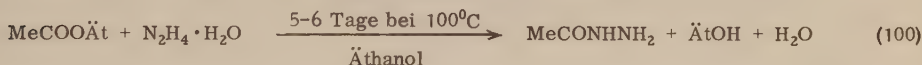


leicht zugänglich; vom gebildeten Kristallkuchen wird scharf abgesaugt, mit eiskaltem Methanol gewaschen und aus wenig Äthanol umkristallisiert. Ausbeute 83% der Theorie.

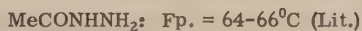


21. Acetylhydrazin ³⁴

Darstellung durch Umsetzung von Essigsäureäthylester und Hydrazinhydrat in Äthanol (100), wobei das Gemisch zur Ausbeuteverbesserung — in Abwandlung der Literaturangabe — 5-6 Tage lang unter Rückfluß gekocht wurde. Das Reaktionsprodukt fällt nach Abdestillieren des Lösungsmittels

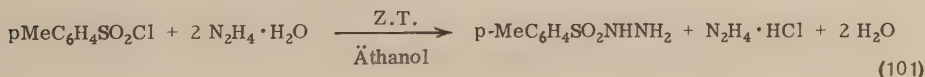


bereits in genügend reiner Form an; die Trocknung der stark hygroskopischen Substanz erfolgt im H.V.



22. Tosylhydrazid ³⁵

Tosylchlorid und Hydrazinhydrat (Molverhältnis 1:2) reagieren, in wenig Äthanol als Lösungsmittel, bei Zimmertemperatur unter gelegentlichem Kühlen glatt zum Tosylhydrazid ab (101):

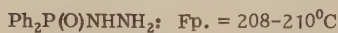
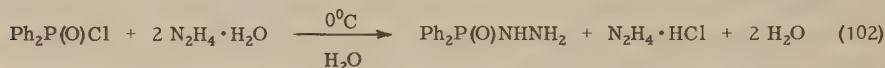


Nach 2 Stdn. saugt man vom Kristallbrei ab, wäscht mit H₂O, eiskaltem Äthanol und kristallisiert aus verdünntem Äthanol um. Ausbeute 93% der Theorie.



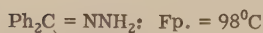
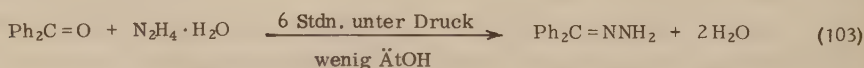
23. Diphenylphosphonsäurehydrazid ³⁶

Die Umsetzung von Diphenylphosphonsäurechlorid und Hydrazinhydrat, das mit H₂O auf 80% verdünnt wurde, führt im Molverhältnis 1:2 unter Eiskühlung zu einem Niederschlag, aus dem sich durch Absaugen, Waschen mit H₂O und Umkristallisieren aus Äthanol in 40proz. Ausbeute (Lit. = 48%) das Säurehydrazid isolieren läßt (102):



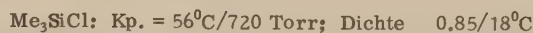
24. Benzophenonhydrazon ³⁷

Benzophenon wird mit N₂H₄ · H₂O und wenig absolutem Äthanol im Bombenrohr 6 Stdn. auf 150°C erhitzt (103). Zur Reinigung kristallisiert man die erstarrte Masse aus wenig siedendem Äthanol um.



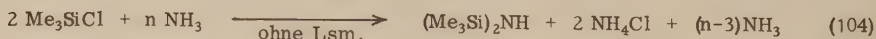
25. Trimethylchlorsilan

Als technisches Produkt von der Firma Wacker bezogen und durch Fraktionierung gereinigt.

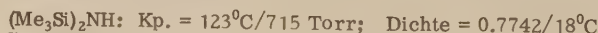


26. Hexamethyldisilazan ³⁸

Me₃SiCl wird unter kräftigem Rühren entsprechend der Gleichung



mit einem Überschuß an trockenem NH₃-Gas zur Umsetzung gebracht (schwach exotherm!) gelegentliches nicht zu kräftiges Erhitzen des breiigen Kolbeninhalts - vor allem gegen Ende der Reaktion - wirkt sich dabei günstig auf die Ausbeute aus. Die flüssigen Bestandteile werden sodann im Ölvakuum abkondensiert und an einer Kolonne der fraktionierten Destillation unterworfen.



27. Eisen(II)-chlorid ³⁹

Zur Darstellung von wasserfreiem FeCl_2 leitet man trockenes HCl -Gas über elementares Eisen in Form von Spiralen aus Blumendraht bei $900\text{--}1000^\circ\text{C}$ (105). Das mikrokristalline und nahezu farblose Reaktionsprodukt sammelt sich dabei in einem als



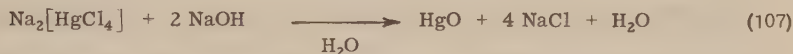
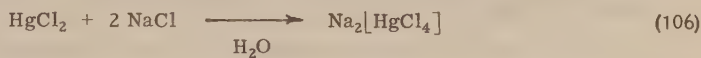
Staubkammer verwendeten Glaskolben.

28. Eisen(III)-chlorid

Wurde von der Firma BASF bezogen.

29. Aktives Quecksilberoxid

Der aus HgCl_2 und NaCl (Molverhältnis 1:2) in H_2O erhältliche Komplex (106) wird unter kräftigem Rühren mit verdünnter NaOH tropfenweise versetzt (107), wobei HgO



in sehr feiner Verteilung ausfällt. Nach dem Abgießen der überstehenden Lösung rührt man den Niederschlag 3-4mal jeweils mit H_2O kräftig durch, dekantiert, wiederholt den Vorgang mit absolutem Äther und trocknet schließlich im H.V. bei Zimmertemperatur.

30. Lösungsmittel

Die Verwendung gereinigter und vor allem sorgfältig absolutierter Lösungsmittel ist für eine einwandfreie Durchführung der Versuche unerlässlich. Zu diesem Zweck wurde Benzol, Toluol, Xylol bzw. Petroläther mit staubfein zerriebenem CaH_2 , Äther — über P_2O_5 vorgetrocknet — mit LiAlH_4 und Dioxan über Natrium mehrere Stunden lang unter Stickstoff gekocht; dann destilliert man ab und lagert die Flüssigkeiten über Na -Draht. Bei HCCl_3 (DCCl_3) bzw. CCl_4 genügt eine Destillation über P_2O_5 . THF wird zunächst längere Zeit mit festem $\text{NaOH}/\text{FeSO}_4$, dann über Natrium und schließlich Kalium gekocht und vor Gebrauch daraus abdestilliert. Zur Reinigung und Absolutierung von Dimethylformamid unterwirft man ein Gemisch aus 85 g HCONMe_2 , 10 g Benzol und 4 g H_2O der fraktionierten Destillation. Unter Normaldruck destilliert nach der mit

Amin verunreinigten binären Benzol-H₂O-Phase reines Benzol, bei 10 Torr das wasserfreie Lösungsmittel.

III. Versuche zu Kapitel I

Versuch 1: Umsetzung von Ph₂BNÄt₂ mit PhNHNH₂ im Molverh. 1:1

18.66 g ($\hat{=}$ 78.7 mMol) Ph₂BNÄt₂ löst man in 50 ml Xylol, versetzt mit 8.5 g $\hat{=}$ 7.75 ml ($\hat{=}$ 78.7 mMol) PhNHNH₂, erhitzt das Gemisch an einer Kolonne mit Destillationskopf rasch zum Sieden und steigert die Badtemperatur dann innerhalb von 2 Stdn. auf 210°C. Zunächst destilliert Ät₂NH (Kp. = 56°C), später ein Gemisch aus Amin und Xylol ab; mit dem Übergehen des reinen Lösungsmittels (Kp. = 139°C) ist die Umsetzung beendet. Das Reaktionsprodukt scheidet sich nach Zugabe von Petroläther meistens als gelbes Öl ab; den durch Anreiben erhaltenen Festkörper kristallisiert man am besten aus wenig heißem Benzol um, wobei zur Verringerung der Löslichkeit nach dem Erkalten noch Petroläther zugegeben wird.

Farblose Nadeln; Fp. = 89-90°C; Ausbeute 20.9 g $\hat{=}$ 97.58% der Theorie.

Amin: Nach 2 Stdn. 15 Min. 41 ml Destillat (1 ml $\hat{=}$ 1.89 ml 1n HCl) $\hat{=}$ 98.46% der Theorie.

Löslichkeit: Gut löslich in Benzol, Äther, Chloroform; unlöslich in Petroläther.

Analyse: Ph₂BNHNHPh

	M.G.	B	N
ber.	272.2	3.97	10.29
gef.	270,5	3.95	10.06

M.G.: E = 80.4 mg, Δ T = 0.069 (Benzol)

B: E = 116.6 mg, V = 4.26 ml 0.1n NaOH

N: Verbrennungsanalytisch

Versuch 2: Umsetzung von Ph₂BNÄt₂ mit MeNHNH₂ im Molverh. 2:1

16.13 g ($\hat{=}$ 68.01 mMol) Ph₂BNÄt₂ werden mit 1.57 g $\hat{=}$ 1.78 ml ($\hat{=}$ 34.0 mMol) MeNHNH₂ ohne Lösungsmittel 1 Stdn. auf 85°C erhitzt. Innerhalb von 2 Stdn. steigert man sodann die Badtemperatur auf 150°C, wobei Ät₂NH langsam über die Kolonne abdestilliert. Der Schmelzpunkt des durch Umsetzen einer Destillatprobe mit ätherischer HCl erhaltenen Hydrochlorids beweist, daß kein Hydrazin mit übergegangen ist. Restliches, am Gemisch sehr hartnäckig anhaftendes, Amin läßt sich schließlich durch langsame Druckverminderung bis auf 10 Torr entfernen. Das Reaktionsprodukt fällt, nachdem der zurückbleibende hochviskose Kolbeninhalt in siedendem Petroläther gelöst und von sehr

wenig Rückstand abgefrittet wurde, beim Abkühlen in farblosen Kristallen an. Zur weiteren Reinigung wird nochmals aus Petroläther umkristallisiert. Die Verbindung bildet, besonders in unreinem Zustand, übersättigte Lösungen.

Farblose Nadeln; Fp. = 92-94°C; Ausbeute 10.45 g $\hat{=}$ 82.2% der Theorie.

Amin: Nach 3 Stdn. 2.9 g Destillat $\hat{=}$ 58.3% der Theorie. $\text{Ät}_2\text{NH} \cdot \text{HCl}$:

Fp._{Lit} = 217°C; Fp._{Gef} = 223°C.

Löslichkeit: Gut löslich in Benzol, Äther, Chloroform und heißem Petroläther; schlecht in kaltem Petroläther.

Analyse: $\text{Ph}_2\text{BNMeNHBPh}_2$

	M.G.	B	N	C	H
ber.	374.1	5.78	7.49	80.26	6.47
gef.	373.2	5.82	7.54	79.33	6.57

M.G.: E₁ = 110.9 mg, ΔT = 0.070 (Benzol) = 367.8

E₂ = 79.9 mg, ΔT = 0.049 " = 378.6

B: E = 86.8 mg, V = 4.67 ml 0.1n NaOH C/H/N: Verbrennungsanalytisch

Versuch 3: Umsetzung von $\text{Ph}_2\text{BNÄt}_2$ mit MeNHNHMe im Molverh. 2:1

Ein Gemisch aus 10.5 g ($\hat{=}$ 44.3 mMol) $\text{Ph}_2\text{BNÄt}_2$ und 1.33 g $\hat{=}$ 1.6 ml ($\hat{=}$ 22.15 mMol, dazu ein Überschuß von etwa 0.2 ml) MeNHNHMe wird zunächst 1 Stde. auf 85°C erhitzt. Während man anschließend sehr langsam (innerhalb von 3 Stdn.) die Badtemperatur auf maximal 150°C (höhere Temperaturen zersetzen das Reaktionsprodukt) ansteigen läßt, destilliert, wie der Schmelzpunkt des HCl-Addukts beweist, reines Diäthylamin über die Kolonne ab. Der erstarrte Kolbeninhalt wird dann bei vermindertem Druck (siehe Versuch 2) von restlichem Amin befreit und aus siedendem Petroläther umkristallisiert.

Glänzende, farblose Nadeln; Fp. = 125-126.5°C (Zersetzung unter Gelbfärbung);

Ausbeute 5.9 g $\hat{=}$ 68.6% der Theorie.

Amin: Nach 4 Stdn. 2 g Destillat $\hat{=}$ 61.7% der Theorie. $\text{Ät}_2\text{NH} \cdot \text{HCl}$: Fp._{Lit} = 217°C;

Fp._{Gef} = 222°C. Löslichkeit: Sehr gut löslich in Benzol, Äther, Chloroform, heißem Petroläther; schlecht in kaltem Petroläther.

Analyse: $\text{Ph}_2\text{BNMeNMeBPh}_2$

	M.G.	B	N	C	H
ber.	388.1	5.57	7.22	80.46	6.75
gef.	382.7	5.52	7.23	81.13	6.77

M.G.: $E_1 = 84.5 \text{ mg}$, $\Delta T = 0.0513$ (Benzol) $\hat{=} 382.4$

$E_2 = 79.2 \text{ mg}$, $\Delta T = 0.048$ " " $\hat{=} 383.1$

B: $E = 61.7 \text{ mg}$ $V = 3.15 \text{ 0.1n NaOH}$ C/H/N: Verbrennungsanalytisch

Versuch 4: Umsetzung von $\text{Ph}_2\text{BN}\ddot{\text{A}}\text{t}_2$ mit N_2H_4 im Molverh. 2 : 1

18.64 g ($\hat{=} 78.6 \text{ mMol}$) $\text{Ph}_2\text{BN}\ddot{\text{A}}\text{t}_2$ werden mit 1.26 g ($\hat{=} 1.25 \text{ ml}$ ($\hat{=} 39.3 \text{ mMol}$) N_2H_4 langsam auf 130°C erhitzt, wobei der in der Kälte entstandene weiße Niederschlag wieder verschwindet und $\ddot{\text{A}}\text{t}_2\text{NH}$ abdestilliert; zwischen 130° und 200°C schließlich geht nur noch wenig Amin über. Durch langsame Druckverminderung bis auf 10 Torr läßt sich restliches $\ddot{\text{A}}\text{t}_2\text{NH}$ abziehen. Den Kolbeninhalt kristallisiert man aus wenig kochendem Benzol um und versetzt zur Verminderung der Löslichkeit nach dem Erkalten noch mit Petroläther.

Farblose Kristalle; Fp. = $139.5\text{--}142^\circ\text{C}$, $\text{Fp.}_{\text{Lit}} = 135\text{--}137^\circ\text{C}$; Ausbeute $11.2 \text{ g} \hat{=} 79.2\%$ der Theorie. Amin: Nach 1 Stde. 30 Min. 4.95 g Destillat $\hat{=} 86.1\%$ der Theorie.

Löslichkeit: Löslich in heißem Benzol, Chloroform; weniger gut in Äther und kaltem Benzol; unlöslich in Petroläther.

Analyse: $\text{Ph}_2\text{BNHNBPh}_2$

$B_{\text{ber}} = 6.0\%$ $B_{\text{gef}} = 6.2\%$

$B : E = 113.4 \text{ mg}$ $V = 6.5 \text{ ml 0.1n NaOH}$.

Versuch 5: Umsetzung von $\text{Ph}_2\text{BN}\ddot{\text{A}}\text{t}_2$ mit PhCONHNH_2 im Molverh. 1 : 1

Die Lösung von 6.8 g ($\hat{=} 28.7 \text{ mMol}$) $\text{Ph}_2\text{BN}\ddot{\text{A}}\text{t}_2$ und 3.9 g ($\hat{=} 28.6 \text{ mMol}$) PhCONHNH_2 in 35 ml Xylol wird zunächst rasch bis zum Sieden ($\sim 160^\circ\text{C}$), dann im Laufe einer Stunde auf 200°C erhitzt, wobei $\ddot{\text{A}}\text{t}_2\text{NH}$, ein Amin-Xylol Gemisch und schließlich reines Lösungsmittel abdestilliert. Beim Abkühlen fällt bereits ein Teil des Reaktionsprodukts aus. Nach Zugabe von Petroläther frittet man ab und kristallisiert, da die Substanz hartnäckig Nebenprodukt festhält, mehrere Male aus Benzol-Petroläther um.

Farblose Kristalle; Fp. = 153°C (Zersetzung unter Gasentwicklung und intensiver Rotfärbung!)

Ausbeute $7.35 \text{ g} \hat{=} 85.5\%$ der Theorie.

Amin: Verbrauch für das gesamte Destillat = 26.4 ml $1\text{n HCl} \hat{=} 92.2\%$ der Theorie.

Löslichkeit: Löslich in Benzol, Chloroform, unlöslich in Petroläther.

Analyse: $\text{Ph}_2\text{BNHNHCOPh}$

	M.G.	B	N	C	H
ber.	300.2	3.60	9.33	76.03	5.71
gef.	313.9	3.66	9.48	74.9	5.70

M.G.: $E_1 = 86.1 \text{ mg}, \Delta T = 0.065 \text{ (Benzol)} \hat{=} 307.5$

$E_2 = 117.3 \text{ mg}, \Delta T = 0.085 \quad " \hat{=} 320.37$

B: $E = 159.9 \text{ mg} \quad V = 5.42 \text{ ml } 0.1n \text{ NaOH} \quad \text{C/H/N: Verbrennungsanalytisch.}$

Versuch 6: Umsetzung von $\text{Ph}_2\text{BN}\ddot{\text{A}}\text{t}_2$ mit MeCONHNH_2 im Molverh. 1:1.

Ein Gemisch aus 11.93 g ($\hat{=} 50.3 \text{ mMol}$) $\text{Ph}_2\text{BN}\ddot{\text{A}}\text{t}_2$, 25 ml Benzol und 3.73 g ($\hat{=} 50.35 \text{ mMol}$) MeCONHNH_2 wird an einer Kolonne mit Destillationskopf analog Versuch 1 bis zum Übergehen des reinen Lösungsmittels erhitzt (maximale Badtemperatur 125°C). Das Rohprodukt scheidet sich bei Zugabe von Petroläther als Öl ab, das erst nach tagelanger Behandlung — abwechselndes Kühlen und Auftauen, Änderung der Lösungsmittelzusammensetzung, Ankratzen — zu einer gelb-beigefarbenen Masse erstarrt. Die nach dem Umkristallisieren aus Benzol-Petroläther zunächst wiederum in Form eines Öls anfallende Verbindung kristallisiert aber auf Grund des erreichten Reinheitsgrads bei Zimmertemperatur bereits nach kurzer Zeit.

Große farblose Kristalle; Fp. = $115.5\text{--}120^\circ\text{C}$; Ausbeute 10.87 g $\hat{=} 90.8\%$ der Theorie.

Amin: Nach 1 Stde. 15 Min. 22 ml Destillat ($0.5 \text{ ml} \hat{=} 1.03 \text{ ml } 1n \text{ HCl}$) $\hat{=} 90.1\%$ der Theorie.

Löslichkeit: Löslich in Benzol, Chloroform; unlöslich in Äther, Petroläther.

Analyse: $\text{Ph}_2\text{BNHNHCOMe}$

	M.G.	B	N	C	H
ber.	238.1	4.54	11.77	70.62	6.35
gef.	242.7	4.21	11.84	70.05	6.32

M.G.: $E = 59.6 \text{ mg}, \Delta T = 0.057 \text{ (Benzol)}$

B: $E = 84.4 \text{ mg} \quad V = 3.29 \text{ ml } 0.1n \text{ NaOH}$

C/H/N: Verbrennungsanalytisch

Versuch 7: Umsetzung von $\text{Ph}_2\text{BN}\ddot{\text{A}}\text{t}_2$ mit $p\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NHNH}_2$ im Molverh. 1:1

Um eine Zersetzung des Tosylhydrazids zu vermeiden, wurden 7.35 g ($\hat{=} 30.99 \text{ mMol}$) $\text{Ph}_2\text{BN}\ddot{\text{A}}\text{t}_2$ mit 5.78 g ($\hat{=} 31.04 \text{ mMol}$) $p\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NHNH}_2$ in Abwesenheit eines Lösungsmittels 30 Min. bei vermindertem Druck (300 Torr) bis maximal 80°C erhitzt; der Kolbeninhalt geht dabei unter kräftigem Aufschäumen (vgl. Versuch 8) allmählich in eine halbfeste Masse über. Anschließend erniedrigt man innerhalb von 2 Stdn. den Druck bis auf 10 Torr, löst die Substanz in kochendem Benzol, frittet von sehr wenig Rückstand ab und versetzt mit Petroläther. Der kristalline Körper, zu dem die untere der beiden Schichten nach kurzer Zeit erstarrt, wird aus Benzol-Petroläther umkristallisiert.

farblose Kristalle; Fp. $\approx 80^{\circ}\text{C}$; Ausbeute 7 g

Löslichkeit: Löslich in heißem Benzol; unlöslich in Petroläther

Analyse: $\text{Ph}_2\text{BNHNHSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Me-p}$

	B	N	C	H	S	
ber.	3.09	8.0	65.16	5.47	9.15	B: E = 124.2 mg V = 4.83 ml 0.1n NaOH
gef.	4.2	4.01	64.49	6.55	5.56	C/H/N: Verbrennungsanalytisch.

Atomverh.: C : H : B : N : S $\approx 30 : 38 : 2.2 : 1.6 : 1$

Ergebnis: $\text{Ph}_2\text{BN}\ddot{\text{A}}\text{t}_2$ reagiert mit Toxylhydrazid nicht zu $\text{p-MeC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NHNHBP}_2$ ab.

Versuch 8: Umsetzung von $\text{Ph}_2\text{BN}\ddot{\text{A}}\text{t}_2$ mit $\text{p-MeC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NHNH}_2$ im Molverh. 1 : 1

4.59 g ($\hat{=}$ 19.35 mMol) $\text{Ph}_2\text{BN}\ddot{\text{A}}\text{t}_2$ und 3.59 g ($\hat{=}$ 19.28 mMol) $\text{p-MeC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NHNH}_2$ reagieren, in 25 ml Dioxan gelöst, bereits bei Zimmertemperatur unter Bildung eines geruchlosen, nicht brennbaren und die Verbrennung nicht unterhaltenden Gases ab. Mit an Sicherheit grenzender Wahrscheinlichkeit handelt es sich dabei um N_2 . Nach 3 Stdn. war die Gasentwicklung beendet. (230 ml; 724 Torr; 19°C). Je Mol Tosylhydrazid bildet sich also 0.47 Mol des Gases (204.9 ml $\hat{=}$ 9.15 mMol).

Beim Versetzen der im Vakuum eingeeengten Lösung mit Petroläther scheidet sich zunächst ein gelbes Öl ab, das erst nach Wochen zaghaft zu kristallisieren beginnt. Der Festkörper ist mit dem aus Versuch 7 nahezu identisch.

Versuch 9: Umsetzung von $\text{Ph}_2\text{BN}\ddot{\text{A}}\text{t}_2$ mit $\text{Ph}_2\text{PONHNH}_2$ im Molverh. 1 : 1

Die Lösung von 2.83 g ($\hat{=}$ 11.93 mMol) $\text{Ph}_2\text{BN}\ddot{\text{A}}\text{t}_2$ und 2.77 g ($\hat{=}$ 11.93 mMol) $\text{Ph}_2\text{PONHNH}_2$ in 25 ml Dioxan wird zunächst auf 100°C bei 300 Torr erhitzt; im Laufe von 8 Stdn. strebt man sodann eine Badtemperatur von 75°C und einen Druck von 30 Torr an. Die Verluste an Dioxan, das mit dem $\ddot{\text{A}}\text{t}_2\text{NH}$ zum Teil ebenfalls entweicht, lassen sich durch Zugeben von frischem Lösungsmittel während der Reaktion ausgleichen. Nach 8 Stdn. wird von wenig Rückstand abgefrittet und mit Petroläther versetzt. Zur Reinigung kristallisiert man aus Dioxan-Petroläther um. Das Präparat muß, da es hartnäckig Lösungsmittel adsorbiert, scharf im Hochvakuum getrocknet werden.

Farblose verfilzte Nadeln; Fp. = $163\text{--}165^{\circ}\text{C}$; Ausbeute 4 g $\hat{=}$ 85.2% der Theorie.

Löslichkeit: Löslich in Dioxan und Chloroform; unlöslich in Äther, Benzol und Petroläther.

Analyse: $\text{Ph}_2\text{BNHNHPOPh}_2$

	M.G.	B	N	C	H	P
ber.	396.2	2.73	7.07	72.75	5.60	7.82
gef.	394.1	3.08	6.85	71.54	5.72	7.40

M.G.: $E_1 = 65.5 \text{ mg} \Delta T = 0.028$ (Dioxan) $\hat{=}$ 394.56

$E_2 = 49.0 \text{ mg} \Delta T = 0.021$ " $\hat{=}$ 393.57

B: E = 70.2 mg V = 2.0 ml 0.1n NaOH. C/H/N: Verbrennungsanalytisch.

Versuch 10: Umsetzung von $\text{Ph}_2\text{BN}\ddot{\text{A}}\text{t}_2$ mit $\text{Ph}_2\text{C} = \text{NNH}_2$ im Molverh. 1 : 1

Ein Gemisch aus 7.09 g ($\hat{=}$ 29.91 mMol) $\text{Ph}_2\text{BN}\ddot{\text{A}}\text{t}_2$, 5.87 g ($\hat{=}$ 29.91 mMol) $\text{Ph}_2\text{C} = \text{NNH}_2$ und 35 ml Xylol erhitzt man an einer Kolonne mit Destillationskopf zum Sieden. Zunächst destilliert wieder Diäthylamin, dann Amin-Xylol und bei einer Badtemperatur von 210°C schließlich reines Lösungsmittel über; nach 1 Stde. ist die Reaktion beendet. Eine vollständige Füllung des Reaktionsprodukts, das während des Abkühlens bereits zum Teil auskristallisiert, wird erst durch Zugabe von Petroläther erreicht. Die Verbindung läßt sich aus Benzol-Petroläther umkristallisieren.

Farblose Nadeln; Fp = $158-160^\circ\text{C}$; Ausbeute 8.6 g $\hat{=}$ 80.1% der Theorie.

Amin: Nach 1 Stde. 23 ml Kondensat (1 ml $\hat{=}$ 12.4 ml 0.1n HCl) = 95.3% der Theorie.

Löslichkeit: Gut löslich in heißem Benzol, mäßig in kaltem Benzol; unlöslich in Äther und Petroläther.

Analyse: $\text{Ph}_2\text{BNHN} = \text{CPh}_2$

	M.G.	B	N	C	H
ber.	360.3	3.00	7.78	83.35	5.88
gef.	364.4	3.07	7.68	83.0	6.1

M.G.: $E_1 = 133.5 \text{ mg} \Delta T = 0.084$ (Benzol) $\hat{=}$ 369.0

$E_2 = 105.4 \text{ mg} \Delta T = 0.068$ " $\hat{=}$ 359.8

B: E = 126.9 mg V = 3.60 ml 0.1n NaOH. C/H/N: Verbrennungsanalytisch.

Versuch 11: Umsetzung von $\text{Ph}_2\text{BNHNMe}_2$ mit LiMe und Ph_2BCl im Molverh. 1 : 1 : 1

9.75 g ($\hat{=}$ 43.5 mMol) $\text{Ph}_2\text{BNHNMe}_2$ verdünnt man mit 25 ml Äther und tropft dazu bei 0°C unter Rühren langsam 80.6 ml ($\hat{=}$ 43.5 mMol) einer ätherischen LiMe-Lösung (1 ml $\hat{=}$ 5.4 ml 0.1n HCl). Das Gemisch entwickelt dabei Methangas und nimmt hellgelbe Farbe an.

Gasmenge: 795 ml (719 Torr; 25°C) entsprechend 689.1 ml (70.7% der Theorie).

Der Kolbeninhalt wird nun, ohne die metallierte Zwischenstufe zu isolieren, bei Zimmertemperatur langsam zu 7.33 ml ($\hat{=}$ 8.72 g ($\hat{=}$ 43.5 mMol) Ph_2BCl unter kräftigem Rühren getropft, wobei sich LiCl (qualitativ nachgewiesen) zusammen mit borhaltigen Harzen aus der nach tiefgelb umschlagenden Lösung abscheidet. Am Schluß der Umsetzung rührt man die Mischung noch 30 Min. und frittet ab. Das Reaktionsprodukt fällt aus dem bei vermindertem Druck eingeeengten Filtrat in cremefarbenen Kristallen an. Die Zugabe von Petroläther zur Herabsetzung der Löslichkeit muß, da gleichzeitig nicht-kristallisierbare Schmierer mit abgeschieden werden, in diesem Falle unterbleiben. Das Derivat läßt sich aus Benzol-Petroläther umkristallisieren.

Cremefarbene Kristalle; Fp. = 123-125°C (Rotbraunverfärbung); Ausbeute 4.46 g $\hat{=}$ 26.4% der Theorie, bezogen auf $\text{Ph}_2\text{BNHNMe}_2$ bzw. 37.3%, bezogen auf die metallierte Zwischenstufe.

Löslichkeit: Löslich in Äther, heißem Benzol, sehr gut in CCl_4 , mäßig in kaltem Benzol; unlöslich in Petroläther.

Analyse: $(\text{Ph}_2\text{B})_2\text{NNMe}_2$

	M.G.	B	N	C	H	M.G.: E = 78.0 mg $\angle$ T = 0,046 (Benzol)
ber.	388.1	5.57	7.22	80.46	6.75	B: E = 70.5 mg V = 3,75 ml 0.1n NaOH
gef.	393.6	5.75	7.15	80.17	6.85	C/H/N: Verbrennungsanalytisch.

Versuch 12: Umsetzung von $\text{Ph}_2\text{BNHNMe}_2$ mit LiMe und Me_3SiCl im Molverh. 1:1:1

Analog Versuch 11 werden 9.1 g ($\hat{=}$ 40.6 mMol) $\text{Ph}_2\text{BNHNMe}_2$ in 25 ml Äther gelöst mit 101.5 ml ($\hat{=}$ 40.6 mMol) einer ätherischen LiMe-Lösung (1 ml $\hat{=}$ 4 ml 0.1n HCl) zur Reaktion gebracht. Gasmenge: 762 ml (708 Torr; 19°C), entsprechend 663.7 ml (73.0% der Theorie).

Die so erhaltene Lösung setzt man bei Zimmertemperatur langsam mit einer Mischung aus 5.19 ml $\hat{=}$ 4.4 g ($\hat{=}$ 40.6 mMol) Me_3SiCl und 25 ml Äther unter kräftigem Rühren um. Neben LiCl scheiden sich dabei nicht unerhebliche Mengen an Schmierer mit ab. Nach dem Dekantieren und weitgehendem Einengen der klaren Lösung fällt nur wenig farblose Substanz an. Ein weiterer Teil der Verbindung kann aber noch aus dem LiCl-Niederschlag gewonnen werden, wenn man diesen mit 30 ml warmen Benzol digeriert und die dekantierte Lösung im Vakuum eindampft. Petroläther eignet sich zur Verminderung der Löslichkeit nicht (vgl. Versuch 11). Zur weiteren Reinigung wird in wenig warmen

Benzol gelöst, abgefrittet und anschließend das Lösungsmittel teilweise wieder abgezogen.

Farblose Substanz; Fp. = 118°C (unter Zersetzung); Ausbeute 1.26 g $\hat{=}$ 10.5% der Theorie, bezogen auf $\text{Ph}_2\text{BNHNMe}_2$. Löslichkeit: Gut löslich in Benzol, Äther, schlecht in CCl_4 ; unlöslich in Petroläther.

Analyse: $\text{Ph}_2\text{B}(\text{SiMe}_3)\text{NNMe}_2$

	M.G.	B	N	C	H	M.G.; E = 118.7 mg, $\Delta T = 0.087$ (Benzol)
ber.	296.3	3.65	9.45	68.91	8.50	B: E = 132.7 mg V = 4.42 ml 0.1n NaOH
gef.	316.7	3.60	9.54	70.2	8.67	C/H/N: Verbrennungsanalytisch.

Versuch 13: Umsetzung von $\text{Ph}_2\text{BNHNHPh}$ mit LiMe und Ph_2BCl im Molverh. 1:1:1

Zu der kräftig gerührten Suspension von 6.2 g ($\hat{=}$ 22.8 mMol) $\text{Ph}_2\text{BNHNHPh}$ in 25 ml Äther werden langsam bei 0°C 57.9 ml ($\hat{=}$ 22.8 mMol) einer ätherischen LiMe-Lösung (1 ml $\hat{=}$ 3.94 ml 0.1n HCl) getropft. $\text{Ph}_2\text{BNHNHPh}$ löst sich im Verlaufe der Reaktion unter Methangasentwicklung zu einer orangefarbenen Lösung auf.

Entwickelte Gasmenge: 461 ml (724 Torr; 23°C), entsprechend 405.1 ml (79.3% der Th.)

Den Kolbeninhalt setzt man sodann bei Zimmertemperatur langsam mit einem gut gerührten Gemisch von 4.57 g $\hat{=}$ 3.84 ml ($\hat{=}$ 22.8 mMol) Ph_2BCl und 25 ml Äther um, rührt anschließend noch 30 Min. und frittet von der LiCl-Fällung ab. Nach dem Einengen des Filtrats unter vermindertem Druck wird vorsichtig mit Petroläther versetzt. Der Niederschlag läßt sich aus Benzol-Petroläther umkristallisieren.

Cremefarbene Substanz; Ausbeute 4.5 g $\hat{=}$ 45.2% der Theorie, bezogen auf $\text{Ph}_2\text{BNHNHPh}$.

LiCl-Niederschlag: Die Auswaage von 963 mg enthält 891.3 mg LiCl $\hat{=}$ 92.2% d. Theorie.

Cl (Volhard): E = 57.3 mg V = 12.51 ml 0.1n AgNO_3 .

Löslichkeit: Gut löslich in Benzol, Äther; unlöslich in Petroläther.

Analyse: $\text{Ph}_2\text{BN}_2\text{Ph}(\text{H}; \text{BPh}_2)$.

	M.G.	B	N	C	H	M.G.; E = 94.8 mg $\Delta T = 0.046$ (Benzol)
ber.	436.2	4.96	6.42	82.61	6.01	B: E = 73.5 mg V = 3.18 ml 0.1n NaOH
gef.	478.4	4.68	6.29	80.5	6.17	C/H/N: Verbrennungsanalytisch.

Versuch 14: Umsetzung von $\text{PhB}(\text{NMe}_2)_2$ mit PhNHNH_2 im Molverh. 1:2

Ein Gemisch aus 7.03 g $\hat{=}$ 7.48 ml ($\hat{=}$ 40 mMol) $\text{PhB}(\text{NMe}_2)_2$, 8.65 g $\hat{=}$ 7.88 ml ($\hat{=}$ 80 mMol) PhNHNH_2 und 25 ml Benzol wird 15 Stdn. am Rückflußkühler bei 80°C Badtemperatur

gekocht und das entbundene Me_2NH in einer Falle auskondensiert. Danach engt man den Kolbeninhalt im Vakuum ein, wobei sich das Reaktionsprodukt bereits abzuschcheiden beginnt. Durch Zugabe von Petroläther wird die Fällung vollständig. Nach dem Abfritten — aus dem Filtrat läßt sich nur noch ein rotes Öl isolieren — kristallisiert man aus Benzol-Petroläther um.

Farblose Kristalle; Fp. = $128-131^\circ\text{C}$ (Zersetzung unter Gasentwicklung); Ausbeute 7.4 g $\hat{=}$ 61.3% der Theorie. Amin: Nach 15 Stdn. 2.4 ml Kondensat (1 ml $\hat{=}$ 16.49 ml in HCl) $\hat{=}$ 49.6% der Theorie.

Löslichkeit: Löslich in Chloroform, heißem Benzol, schlecht in kaltem Benzol; unlöslich in Petroläther.

Analyse: PhB(NHNHPh)_2

	M.G.	B	N	C	H	M.G.: E = 221.0 mg, $\Delta T = 0.173$ (Benzol)
ber.	302.2	3.58	18.54	71.54	6.34	B: E = 283.6 mg, V = 9.05 ml 0.1n NaOH
gef.	296.6	3.45	18.50	71.77	6.43	C/H/N: Verbrennungsanalytisch.

Versuch 15: Umsetzung von $\text{PhB(NMe}_2)_2$ mit $\text{Ph}_2\text{C} = \text{NNH}_2$ im Molverh. 1:2

3.59 g $\hat{=}$ 3.82 ml ($\hat{=}$ 20.38 mMol) $\text{PhB(NMe}_2)_2$ erhitzt man in 25 ml Toluol mit 8 g ($\hat{=}$ 41 mMol) $\text{Ph}_2\text{C} = \text{NNH}_2$ 6 Stdn. bei einer Badtemperatur von 120°C unter Rückfluß. Das Reaktionsprodukt fällt aus der anschließend im Vakuum eingeengten Lösung in langen weißen Nadeln aus. Nach Zugabe von Petroläther wird abgefrittet und aus kochendem Benzol umkristallisiert. Farblose Nadeln; Fp. = ab 162.5°C (unter Verfärbung nach orange); Ausbeute 9.5 g $\hat{=}$ 97.4% der Theorie. Amin: Nach 6 Stdn. 1.5 ml Kondensat (1 ml $\hat{=}$ 16.2 ml in HCl) $\hat{=}$ 59.6% der Theorie.

Löslichkeit: Gut löslich in heißem Benzol, schlecht in kaltem Benzol; unlöslich in Petroläther.

Analyse: PhB(NHN=CPh)_2

	M.G.	B	N	C	H	M.G.: E = 186.4 mg, $\Delta T = 0.089$ (Benzol)
ber.	478.4	2.26	11.71	80.34	5.69	B: E = 133.1 mg V = 2.49 ml 0.1n NaOH
gef.	486.2	2.02	11.63	80.59	5.77	C/H/N: Verbrennungsanalytisch.

Versuch 16: Umsetzung von $\text{Ph}_2\text{BNMeNMeBPh}_2$ mit überschüssigem BCl_3

Auf 452.7 mg ($\hat{=}$ 1.17 mMol) feinpulverisiertes $\text{Ph}_2\text{BNMeNMeBPh}_2$ kondensiert man in Abwesenheit eines Lösungsmittels bei -60°C etwa 5 ml ($\hat{=}$ großer Überschuß) BCl_3 auf,

läßt das Gemisch langsam auftauen und trennt das nichtumgesetzte Borhalogenid durch Destillation bei Zimmertemperatur wieder ab. Dabei bleibt ein weißer Festkörper zurück: Gewichtszunahme 115.4 mg, das entspricht 0.98 Mol BCl_3 pro Mol Ausgangsverbindung.

Dann wird mit Petroläther versetzt, gut durchgerührt und abgefrittet.

Farblose Substanz; Fp. = ab 95°C (unter Verfärbung); Ausbeute an Rohprodukt 563.1 mg $\hat{=}$ 96.4% der Theorie, bezogen auf $\text{Ph}_2\text{BNMeNMeBPh}_2$.

Löslichkeit: Unlöslich in allen inerten Lösungsmitteln.

Analyse: $\text{Ph}_2\text{BNMeNMeBPh}_2 \cdot \text{BCl}_3$

	B	N	Cl
ber.	6.42	5.54	21.05
gef.	6.07	5.71	20.15

B: E = 59.3 mg V = 3.33 ml 0.1n NaOH

N: (Alk. abdestilliert) E = 81.9 mg

V = 1.67 ml 0.1n HCl

Cl: E = 69.5 mg V = 3.95 ml 0.1n AgNO_3

Versuch 17: Umsetzung von $\text{Ph}_2\text{BNHNHPh}$ mit äther. HCl im Molverh. 1:1 (0°C).

234.3 mg ($\hat{=}$ 0.86 mMol) $\text{Ph}_2\text{BNHNHPh}$ werden in 30 ml Äther gelöst und dazu bei 0°C unter starkem Rühren langsam 5.67 ml ($\hat{=}$ 0.86 mMol) einer ätherischen HCl-Lösung ($f = 0.1519$) getropft. Nach kurzer Zeit bildet sich bereits ein weißer Niederschlag (siehe Analyse). Am Schluß der Umsetzung rührt man das Gemisch noch 15 Min., frittet ab, engt das Filtrat stark ein und gibt Petroläther zu; die Fällung läßt sich mit Hilfe des Mischschmelzpunkts (keine Depression!) als nichtumgesetztes Ausgangsmaterial identifizieren. Auf eine Isolierung des Spaltprodukts Ph_2BCl wurde bei diesem Versuch verzichtet (vgl. Versuch 19).

Analyse: $\text{PhNHNH}_2 \cdot \text{HCl}$

Fp_{Lit} = 240°C (ab 243°C Braunfärbung); Fp._{gef} = $215\text{--}217^\circ\text{C}$ (Zersetzung); für eine aus Äthanol-Äther wenig ätherische HCl-Lösung umkristallisierte Substanzprobe findet man einen Schmelzpunkt von 240°C (Braunfärbung).

	B	Cl	Ausw.
ber.	0	24.52	62.3 mg
gef.	0.94	25.14	43.0 mg

B : E = 15 mg V = 0.26 ml 0.1n NaOH

Cl: E = 22.7 mg V = 1.61 ml 0.1n AgNO_3

Ergebnis: $\text{Ph}_2\text{BNHNHPh}$ reagiert mit ätherischer HCl bei 0°C im Molverhältnis 1:2 unter Spaltung; die restliche Ausgangsverbindung kann unverändert wieder zurückgewonnen werden.

Versuch 18: Umsetzung von $\text{Ph}_2\text{BNHNHPh}$ mit ätherischer HCl im Molverh. 1 : 1 (-60°C)

Die Lösung von 1.041 g ($\hat{=}$ 3.82 mMol) $\text{Ph}_2\text{BNHNHPh}$ in 25 ml Chloroform wird bei -60°C unter kräftigem Rühren mit 38.21 ml ($\hat{=}$ 3.82 mMol) einer ätherischen HCl -Lösung ($f = 0.1001$) zur Umsetzung gebracht. Nach dem Einengen des Lösungsmittels und Zugabe von Äther bildet sich ein weißer Niederschlag, der mit dem aus Versuch 17 ($\text{PhNHNH}_2 \cdot \text{HCl}$) identisch war: $\text{Fp}_{\text{gef}} = 220^\circ\text{C}$ (Zersetzung); für eine umkristallisierte Probe der Verbindung ergab sich ein Schmelzpunkt von 241°C (Braunfärbung). Auswaage 284 mg (berechnet 276.6 mg).

Aus dem weitgehend eingedampften Filtrat kann mit Petroläther nichtumgesetzte $\text{Ph}_2\text{BNHNHPh}$ zurückgewonnen werden: Der Mischschmelzpunkt mit $\text{Ph}_2\text{BNHNHPh}$ ergab keine Depression; Auswaage 468 mg (berechnet 520.5 mg). Auf eine Isolierung des Spaltprodukts Ph_2BCl wurde verzichtet (vgl. Versuch 19).

Ergebnis: $\text{Ph}_2\text{BNHNHPh}$ reagiert mit ätherischer HCl auch bei -60°C im Molverhältnis 1 : 2 unter Spaltung ab; die Hälfte der vorgelegten Ausgangsverbindung läßt sich unverändert wieder isolieren.

Versuch 19: Umsetzung von $\text{Ph}_2\text{BNHNHPh}$ mit ätherischer HCl im Molverh. 1 : 2 (-60°C)

Auf die Lösung von 924 mg ($\hat{=}$ 3.39 mMol) $\text{Ph}_2\text{BNHNHPh}$ in 20 ml Chloroform werden langsam unter kräftigem Rühren bei -60°C 44.21 ml ($\hat{=}$ 6.79 mMol) einer ätherischen HCl -Lösung ($f = 0.1536$) getropft. Nach kurzer Zeit beginnt sich ein weißer Niederschlag abzuscheiden. Zum Schluß versetzt man noch mit 20 ml Äther, rührt das Gemisch 30 Min. lang noch bei der tiefen Temperatur und frittet ab.

Analyse: $\text{PhNHNH}_2 \cdot \text{HCl}$

$\text{Fp}_{\text{Lit}} = 240^\circ\text{C}$ (ab 243°C Braunfärbung); $\text{Fp}_{\text{gef}} = 224^\circ\text{C}$ (Zersetzung); für die aus absolutem Äthanol umkristallisierte Substanz — nach dem Erkalten gibt man Äther und wenig ätherische HCl -Lösung zu — wurde ein Schmelzpunkt von 241°C (Braunfärbung) gefunden.

	B	Cl	Ausw.	
ber.	0	24.52	491 mg	B: E = 79.2 mg, V = 0.36 ml 0.1n NaOH
gef. Roh	0.49	23.89	458 mg	Cl: (Rohpr.) E = 75.1 mg V = 5.06 ml 0.1n AgNO_3
gef. Rein	0	24.51		Cl: (Reinpr.) E = 65.1 mg V = 4.5 ml 0.1n AgNO_3

Zur Isolierung von Ph_2BCl als $\text{Ph}_2\text{BCl} \cdot \text{Py}$ versetzt man das Filtrat sodann mit 2 ml Pyridin ($\hat{=}$ Überschuß), frittet von der geringen Pyridinhydrochloridfällung ab ($\text{Fp}_{\text{Lit}} = 141^\circ\text{C}$;

$\text{Fp.}_{\text{gef}} = 139-141^{\circ}\text{C}$; $\text{Cl}_{\text{ber}} = 30.68$; $\text{Cl}_{\text{gef}} = 31.04$; $\text{Cl: E} = 55.4 \text{ mg V} = 4.85 \text{ 0.1n AgNO}_3$, wäscht mit Äther nach und bringt die Lösung im Vakuum zur Trockne; der dabei zurückbleibende weiße Festkörper wird in wenig Petroläther aufgeschlämmt, abgefrittet und im Vakuum scharf getrocknet.

Analyse: $\text{Ph}_2\text{BCl} \cdot \text{Py}$

$\text{Fp.}_{\text{Lit}} = 135-138^{\circ}\text{C}$; $\text{Fp.}_{\text{gef}} = 78-80^{\circ}\text{C}$

	B	Cl	Ausw.	
ber.	3.87	12.68	949.2 mg	B: E = 38.1 mg V = 1.23 ml 0.1n NaOH
gef.	3.49	12.32	510.0 mg	Cl: E = 54.4 mg V = 1.89 ml 0.1n AgNO ₃

Versuch 20: Umsetzung von $\text{Ph}_2\text{BNMeMeBPh}_2$ mit ätherischer HCl im Molverh. 1:1 (0°C)

1.23 g ($\hat{=}$ 3.17 mMol) $\text{Ph}_2\text{BNMeMeBPh}_2$ werden in 25 ml Äther gelöst und unter starkem Rühren bei 0°C mit 20.63 ml ($\hat{=}$ 3.17 mMol) einer ätherischen HCl-Lösung ($f = 0.1536$) langsam zur Umsetzung gebracht. Nach dem Zutropfen rührt man noch kurze Zeit und frittet vom weißen Niederschlag ab.

Analyse: $\text{MeNHNHMe} \cdot 2 \text{ HCl}$

$\text{Fp.}_{\text{Lit}} = 165-167^{\circ}\text{C}$; $\text{Fp.}_{\text{gef}} = 164-166^{\circ}\text{C}$; $\text{Cl}_{\text{ber}} = 53.30$; $\text{Cl}_{\text{gef}} = 51.55$
(Cl: E = 64.3 mg V = 9.35 ml 0.1n AgNO₃).

Auswaage: 87 mg (berechnet 105.4 mg).

Aus dem stark eingeeengten Filtrat wird nach Zusatz von Petroläther 832 mg (berechnet 922.5 mg) Ausgangsverbindung zurückgewonnen (der Mischschmelzpunkt ergab keine Depression!). Die Isolierung des Spaltprodukts Ph_2BCl unterblieb bei diesem Versuch.

Ergebnis: $\text{Ph}_2\text{BNMeMeBPh}_2$ reagiert mit ätherischer HCl bei 0°C im Molverhältnis 1:4 unter Spaltung der B-N-Bindung ab.

Versuch 21: Umsetzung von $\text{Ph}_2\text{BNMeMeBPh}_2$ mit ätherischer HCl im Molverh. 1:1 (-60°C)

847 mg ($\hat{=}$ 2.18 mMol) $\text{Ph}_2\text{BNMeMeBPh}_2$ suspendiert man in 20 ml Äther bei -60° und tropft dazu unter kräftigem Rühren langsam 14.2 ml ($\hat{=}$ 2.18 mMol) einer ätherischen HCl-Lösung ($f = 0.1536$). Vom Unlöslichen wird abgefrittet.

Auswaage 817 mg $\text{Ph}_2\text{BNMeMeBPh}_2$; der Mischschmelzpunkt mit einer authent. Probe

ergab keine Depression.

$B_{\text{ber}} = 5.57$; $B_{\text{gef}} = 5.50$ (B: E = 48.7 mg V = 2.48 ml 0.1n NaOH).

Ergebnis: Bei -60°C reagiert $\text{Ph}_2\text{BNMeNMeBPh}_2$ mit ätherischer HCl nicht mehr.

Versuch 22: Umsetzung von $\text{Ph}_2\text{BNHN}=\text{CPh}_2$ mit LiMe und Ph_2BCl im Molverh. 1:1:1 (0°C)

Zur kräftig gerührten Suspension von 2.83 g ($\hat{=}$ 7.85 mMol) $\text{Ph}_2\text{BNHN}=\text{CPh}_2$ in 75 ml Äther werden bei 0°C 12.47 ml ($\hat{=}$ 7.85 mMol) einer ätherischen LiMe-Lösung (1 ml $\hat{=}$ 6.3 ml 0.1n HCl) langsam zugegeben. Die Eintropfstelle färbt sich dabei jedesmal für kurze Zeit intensiv gelborange; erst gegen Ende des Versuchs, in dessen Verlauf der Festkörper ohne Methangasentwicklung in Lösung geht, bleibt die Gelbfärbung bestehen. Anschließend bringt man den Kolbeninhalt bei Zimmertemperatur unter Rühren mit einem Gemisch aus 1.57 g $\hat{=}$ 1.32 ml ($\hat{=}$ 7.85 mMol) Ph_2BCl und 15 ml Äther zur Reaktion, wobei LiCl sofort auszufallen beginnt (LiCl qualitativ nachgewiesen; Auswaage 352 mg - berechnet 333 mg). Nach dem Abfritten wird die Lösung weitgehend eingengt und mit Petroläther versetzt; eine Probe der weißen Fällung wurde aus Benzol-Petroläther umkristallisiert.

Analyse: $\text{Ph}_2\text{BNHN}=\text{CPh}_2$

$\text{Fp}_{\text{Lit}} = 158-160^{\circ}\text{C}$; $\text{Fp}_{\text{gef}} = 154-156^{\circ}\text{C}$; Fp_{gef} (umkrist.) = $158-160^{\circ}\text{C}$; der Mischschmelzpunkt ergab keine Depression.

Auswaage 2.68 g. $B_{\text{ber}} = 3.0$; $B_{\text{gef}} = 3.13$. B: E = 96.6 mg V = 2.8 ml 0.1n NaOH.

Auf die Isolierung des Folgeprodukts aus LiMe und Ph_2BCl wurde verzichtet.

Ergebnis: $\text{Ph}_2\text{BNHN}=\text{CPh}_2$ läßt sich bei 0°C durch LiMe nicht metallieren.

Versuch 23: Umsetzung von $\text{Ph}_2\text{BNHN}=\text{CPh}_2$ mit LiMe und Ph_2BCl im Molverh. 1:1:1 (80°C)

Die analog Versuch 22 erhaltene Lösung aus 1.35 g ($\hat{=}$ 3.75 mMol) $\text{Ph}_2\text{BNHN}=\text{CPh}_2$ (zunächst in 30 ml Äther suspendiert) und 9.86 ml ($\hat{=}$ 3.75 mMol) ätherischem LiMe (1 ml $\hat{=}$ 3.8 ml 0.1n HCl) wird im Vakuum zur Trockne gebracht; dann gibt man 50 ml Benzol zu und kocht 2 Stdn. lang unter Rückfluß. Die Methangasentwicklung bleibt selbst unter diesen Bedingungen aus. Nach dem Abkühlen ersetzt man das Lösungsmittel Benzol wieder durch 50 ml Äther, bringt die Mischung bei Zimmertemperatur mit 751 mg $\hat{=}$ 0.63 ml ($\hat{=}$ 3.75 mMol) Ph_2BCl , in 10 ml Äther gelöst, wie bei Versuch 22 beschrieben, zur Reaktion und frittet vom ausgefallenen LiCl ab (qualitativ nachgewiesen;

Auswaage 222 mg - berechnet 158.9 mg). Aus der im Vakuum stark eingeeengten Lösung, fällt mit Petroläther eine farblose Substanz aus.

Analyse: $\text{Ph}_2\text{BNHN}=\text{CPh}_2$

$\text{Fp.}_{\text{Lit}} = 158-160^\circ\text{C}$; $\text{Fp}_{\text{gef}} = 153-154^\circ\text{C}$; Fp_{gef} (umkrist.) = $158-160^\circ\text{C}$; der Mischschmelzpunkt der aus Benzol-Petroläther umkristallisierten Verbindung mit $\text{Ph}_2\text{BNHN}=\text{CPh}_2$ ergab keine Depression.

Auswaage: 984 mg.

Das Folgeprodukt aus LiMe und Ph_2BCl wurde nicht isoliert.

Ergebnis: $\text{Ph}_2\text{BNHN}=\text{CPh}_2$ kann durch LiMe selbst bei 80°C nicht metalliert werden.

IV. Versuche zu Kapitel II

Versuch 24: Umsetzung von $\text{Ph}_2\text{BNHNHCOPh}$ mit LiMe und Br_2
im Molverh. 1:2:1 (0°C bzw. Z.T.)

2.49 g ($\hat{=}$ 8.30 mMol) $\text{Ph}_2\text{BNHNHCOPh}$ werden in 25 ml Benzol gelöst und bei 0°C unter kräftigem Rühren langsam mit 18.42 ml ($\hat{=}$ 16.6 mMol) einer ätherischen LiMe-Lösung (1 ml $\hat{=}$ 9 ml 0.1n HCl) versetzt, wobei Methangas entweicht. [300 ml (720 Torr; 20°C), entsprechend 264.8 ml (71.2% der Theorie)]. Die Lösung färbt sich dabei zunächst rot, dann braunorange und schließlich gegen Ende der Reaktion gelb unter Abscheidung eines rosafarbenen Niederschlags. Nach dem Zutropfen rührt man noch 1 Stde., frittet ab, wäscht mit Äther nach und trocknet. Die altrosafarbene Substanz ist äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindlich.

Analyse: $\text{Ph}_2\text{BNLiLiCOPh}$

$\text{Fp.}_{\text{gef}} = \text{ab } 300^\circ\text{C}$ (Zersetzung nach braunrot). $B_{\text{ber}} = 3.46$; $B_{\text{gef}} = 2.9$ (B: E = 72.8 mg $V = 1.95$ ml 0.1n NaOH). Auswaage 2.02 g $\hat{=}$ 78% der Theorie. Li qualitativ nachgewiesen; N, C und H-Werte ließen sich durch Verbrennung nicht bestimmen.

1.89 g ($\hat{=}$ 6.04 mMol) der metallierten Verbindung suspendiert man sodann durch turbulentes Rühren in 20 ml Benzol und tropft dazu sehr langsam (innerhalb von 2 Stdn.) bei Zimmertemperatur 53.7 ml ($\hat{=}$ 6.04 mMol) einer 0.113mol. Br_2 -Lösung in CCl_4 . Die Farbe der rosafarbenen Suspension geht dabei nach tiefrot über. Nach Ende der Zugabe wird noch 1 Stde. gerührt, dann vom LiBr-Niederschlag abgefrittet: Auswaage 2.36 g (berechnet 1.44 g); neben Li und Brom lassen sich im Niederschlag auch noch borhaltige Produkte nachweisen. Das tief weinrote Filtrat engt man nun

weitgehend ein, versetzt mit Petroläther und frittet von wenig schwach rot gefärbter Substanz ab. Das nunmehr braunrote Filtrat wird im Hochvakuum zur Trockne gebracht, der Rückstand in sehr wenig Äther gelöst, abgefrittet und die Lösung (Li und Br lassen sich nicht mehr nachweisen!) auf -70°C gekühlt.

Schwarzrote Kristalle; Fp_{gef} (im vorgeheizten Block) = $227-230^{\circ}\text{C}$; Auswaage 120 mg (Ausbeute = 6.7%, bezogen auf Br_2 ; bzw. 5.2%, bezogen auf $\text{Ph}_2\text{BNHNHCOPh}$).

Löslichkeit: In allen brauchbaren Lösungsmitteln sehr gut löslich (in Benzol und Äther tief weinrot, in Petroläther braunrot); verhältnismäßig schlecht löslich in Äther und Petroläther bei tiefer Temperatur.

Analyse: $\text{Ph}_2\text{B-N=N-COPh}$

	M.G.	B	N	C	H	
ber.	298.1	3.63	9.39	76.54	5.07	M.G.: E = 35.9 mg $\Delta T = 0.0275$ (Benzol)
gef.	303.0	3.55	8.27	65.20	5.06	B: E = 51.2 mg V = 1.68 ml 0.1n NaOH

Versuch 25: Umsetzung von $\text{Ph}_2\text{BNHNHCOPh}$ mit LiMe und Br_2 im Molverh. 1:2:1 (-70°C)

Entsprechend Versuch 24 bringt man 2.44 g ($\hat{=}$ 8.14 mMol) $\text{Ph}_2\text{BNHNHCOPh}$ mit 14.40 ml ($\hat{=}$ 16.28 mMol) einer ätherischen LiMe-Lösung (1 ml $\hat{=}$ 11.3 ml 0.1n HCl) bei 0°C zur Umsetzung. Ohne die metallierte Verbindung zu isolieren wird sodann zu der auf -70°C gekühlten und kräftig gerührten Suspension äußerst langsam (innerhalb von etwa 4 Stdn.) 36.7 ml ($\hat{=}$ 8.14 mMol) einer 0.222 molaren Br_2 -Lösung in CCl_4 getropft. Der Kolbeninhalt färbt sich wieder tief weinrot. Anschließend engt man das Gemisch stark ein, versetzt mit 50 ml Benzol, rührt kurz durch und frittet ab: Auswaage: 2.24 g (LiBr: berechnet 1.41 g); neben Li und Br lassen sich in der Substanz auch borhaltige Nebenprodukte nachweisen.

Das Filtrat wird nun zur Trockne gebracht, anschließend in 10 ml Äther gelöst und auf -70°C gekühlt, wobei 10 mg (Ausbeute = 0.4%, bezogen auf $\text{Ph}_2\text{BNHNHCOPh}$) einer schwarzroten Verbindung auskristallisierten. Die Substanz ist mit der aus Versuch 24 identisch: $\text{Fp}_{\text{gef}} = 230^{\circ}\text{C}$.

Nach Abziehen des Lösungsmittels konnten noch 1.4 g eines uneinheitlichen weinroten Körpers isoliert werden. $\text{Fp}_{\text{gef}} = \text{ab } 70^{\circ}\text{C}$; M.G. = 433; B = 3.24; N = 6.36; C = 63.9; H = 6.4.

M.G.: $\text{E}_1 = 83.0 \text{ mg } \Delta T = 0.050$ (Benzol) $\hat{=}$ 385.4; $\text{E}_2 = 41.4 \text{ mg } \Delta T = 0.020$ (Benzol) = 480.6 B: $\text{E}_1 = 40.5 \text{ mg}$ V = 1.23 ml 0.1n NaOH $\hat{=}$ 3.28; $\text{E}_2 = 131.4 \text{ mg}$ V = 3.9 ml 0.1n NaOH $\hat{=}$ 3.21.

V. Versuche zu Kapitel III

Versuch 26: Umsetzung von $\text{PhB}(\text{NMe}_2)_2$ mit N_2H_4 im Molverh. 1:1

3.5 g $\hat{=}$ 3.5 ml ($\hat{=}$ 109.2 mMol) N_2H_4 — in 30 ml Benzol emulgiert — werden bei Zimmertemperatur langsam (innerhalb von 1 Stde.) zu einer kräftig gerührten Lösung von 18.7 g $\hat{=}$ 19.9 ml ($\hat{=}$ 106.2 mMol) $\text{PhB}(\text{NMe}_2)_2$ in 40 ml Benzol getropft. Die Reaktion kommt bereits nach kurzer Zeit unter Abscheidung eines weißen Festkörpers in Gang; gleichzeitig entwickeltes Me_2NH -Gas wird in einer gekühlten Falle auskondensiert und titrimetrisch bestimmt. Nach dem Zutropfen kocht man das Gemisch noch 1 Stde. unter Rückfluß, frittet dann ab und wäscht mit Petroläther nach. Beim Einengen des Filtrats läßt sich nur noch wenig Substanz isolieren. Die Verbindung wird aus siedendem Benzol oder besser HCCl_3 umkristallisiert.

Farblose Substanz; Fp. = 250–253°C (unter Gasentwicklung); ein Teil der Verbindung schmilzt allerdings bereits bei 150°C, um aber bei 165°C wieder zu erstarren.

Ausbeute 11.3 g $\hat{=}$ 89.9% der Theorie.

Amin: Nach 1 Stde. 10.6 ml Kondensat (1 ml $\hat{=}$ 16.22 ml 1n HCl) $\hat{=}$ 80.9% der Theorie.

Löslichkeit: Löslich in heißem Benzol, heißem HCCl_3 , gut in HCBR_3 , mäßig in kaltem HCCl_3 , unlöslich in Petroläther, Äther und kaltem Benzol.

Analyse: $(\text{PhBNHNH})_2$

	M.G.	B	N	C	H
ber.	235.9	9.17	23.75	61.10	5.98
gef.	236.2	9.15	23.54	60.84	5.91

M.G.: $\text{E}_1 = 56.9 \text{ mg } \Delta T = 0.040$ (HCBR_3) $\hat{=}$ 239.4

$\text{E}_2 = 58.3 \text{ mg } \Delta T = 0.045$ " $\hat{=}$ 236.3

$\text{E}_3 = 66.5 \text{ mg } \Delta T = 0.055$ " $\hat{=}$ 232.9

B: $\text{E} = 61.3 \text{ mg}$ V = 5.19 ml 0.1n NaOH; C/H/N: Verbrennungsanalytisch

Molekulargewichtsbestimmungen in Nitrobenzol ziehen Assoziation an:

M.G.: $\text{E} = 67.2 \text{ mg } \Delta T = 0.038 \hat{=}$ 405.2; $\text{E} = 46.6 \text{ mg } \Delta T = 0.035 \hat{=}$ 305.0.

Versuch 27: Umsetzung von $\text{PhB}(\text{NMe}_2)_2$ mit MeNHNH_2 im Molverh. 1:1

Ein Gemisch aus 4.35 g $\hat{=}$ 5 ml ($\hat{=}$ 94.42 mMol) MeNHNH_2 , 16.62 g $\hat{=}$ 17.69 ml ($\hat{=}$ 94.42 mMol) $\text{PhB}(\text{NMe}_2)_2$ und 30 ml Petroläther wird zuerst 10 Stdn. bei einer Badtemperatur von 80°C, dann noch 6 Stdn. bei 90–100°C unter Rückfluß erhitzt. Von den

beiden beim Abkühlen unter 40°C entstehenden Schichten erstarrt die untere bereits nach kurzer Zeit zu einer farblosen Kristallmasse, die man am besten aus Benzol-Petroläther umkristallisiert.

Farblose Nadeln; Fp. = 87-90,5°C; Ausbeute 11 g $\hat{=}$ 88,3% der Theorie.

Amin: Nach 4 Stdn. 11,5 ml Kondensat (1 ml $\hat{=}$ 12,42 ml 1n HCl) $\hat{=}$ 75,6%

" 6 Stdn. (10,45 ml 1n HCl) $\hat{=}$ 5,53%

Insgesamt nach 10 Stdn.: 81,2% der Theorie

Löslichkeit: Löslich in Benzol, sehr gut in Äther und CCl₄, unlöslich in Petroläther.

Analyse: (PhBNHNMe)₂

	M.G.	B	N	C	H	M.G.: E = 121,1 mg Δ T = 0,1115 (Benzol)
ber.	263,9	8,19	21,23	63,71	6,87	B: E = 91,4 mg V = 6,91 ml 0,1n NaOH
gef.	252,1	8,17	21,31	63,46	7,07	C/H/N: Verbrennungsanalytisch.

Versuch 28: Umsetzung von PhB(NMe)₂ mit PhNHNH₂ im Molverh. 1 : 1

18,7 g $\hat{=}$ 19,9 ml ($\hat{=}$ 106,2 mMol) PhB(NMe)₂ kocht man mit 11,49 g $\hat{=}$ 10,46 ml ($\hat{=}$ 106,2 mMol) PhNHNH₂ und 25 ml Benzol 6 Stdn. lang unter Rückfluß. Der Kolbeninhalt nimmt im Laufe der Reaktion eine schwach gelbe, mit Spuren von Luft aber intensiv dunkelblaue Farbe an. Nach dem Abkühlen wird mit etwa 30 ml Petroläther versetzt und von dem ausgefallenen Kristallbrei abgefrittet.

Analyse: PhB(NHNHPh)₂

Auswaage 6,7 g; für die aus Benzol-Petroläther umkristallisierte farblose Verbindung ergibt sich ein Schmelzpunkt von 128-131°C. (Keine Depression beim Mischschmelzpunkt mit der Substanz aus Versuch 14!)

Anschließend bringt man das Filtrat fast bis zur Trockne, gibt 20 ml Petroläther zu und kühlt auf -70°C. Die durch Anreiben bereits nach kurzer Zeit ausfallende Substanz wird abgefrittet und aus 20 ml heißem Petroläther umkristallisiert, wobei man die Lösung wieder auf -70°C abkühlen muß. Farblose Platten, die mit Spuren von Luft unter Blaufärbung reagieren; Fp. = 58-60°C (Blaufärbung).

Auswaage 5,6 g.

Amin: Nach 4 Stdn. 4,5 ml Kondensat (1 ml $\hat{=}$ 16,28 ml 1n HCl) $\hat{=}$ 73,26 mMol.

" weiteren 2 Stdn. (13,02 ml 1n HCl) $\hat{=}$ 13,02 mMol

Insgesamt nach 6 Stdn. 81,2% der Theorie.

Löslichkeit: In allen brauchbaren Lösungsmitteln gut löslich; schwer löslich in -70°C kaltem Petroläther.

Analyse: Ph B(NMe₂)NHNHPh

	M.G.	B	N	C	H
ber.	239.1	4.52	17.57	70.32	7.59
gef.	237.2	4.49	17.75	69.95	7.40

M.G.: E = 70.5 mg Δ T = 0.069 (Benzol)

B: E = 98.6 mg V = 4.1 ml 0.1n NaOH

C/H/N: Verbrennungsanalytisch.

Versuch 29: Umsetzung von PhBCl₂ mit PhNHNH₂ und Ät₃N im Molverh. 1:1:2

Zu 15.88 g $\hat{=}$ 13.21 ml ($\hat{=}$ 100 mMol) PhBCl₂, in 100 ml Benzol gelöst, läßt man unter energischem Rühren ein Gemisch aus 10.82 g $\hat{=}$ 9.86 ml ($\hat{=}$ 100 mMol) PhNHNH₂ und 20.24 g $\hat{=}$ 28.0 ml ($\hat{=}$ 200 mMol) Ät₃N langsam tropfen, wobei sich der Kolbeninhalt durch die stark exotherme Reaktion fast bis zum Sieden erwärmt. Anschließend wird die gelbbraune Mischung noch 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten frittet man von ausgefallenem Ät₃N·HCl ab, wäscht 2-3mal jeweils mit 20 ml Benzol nach und trocknet (Auswaage: 27.0 g $\hat{=}$ 98.1% der Theorie; Fp._{Lit} = 253-254°C; Fp._{gef} = 256-258°C). Das Filtrat wird nun im Vakuum weitgehend eingengt und mit Petroläther versetzt; dabei scheidet sich zunächst ein braunes Öl, das in der Kälte jedoch schnell zu einer hellbraunen Masse erstarrt, aus der Lösung ab. Die weitere Aufarbeitung des Filtrats ergibt nur noch nichtkristallisierbare rotbraune Schmierer. Zur Reinigung wird 2-3mal aus Benzol-Petroläther umkristallisiert.

Farblose Substanz; Fp. = 135-137°C (ab 125°C Verfärbung nach gelb!); Ausbeute: 6.5 g $\hat{=}$ 33.5% der Theorie.

Löslichkeit: Gut löslich in Benzol, Chloroform und warmem CCl₄; unlöslich in Petroläther.

Analyse: (PhBNH-NPh)₂

	M.G.	B	N	C	H
ber.	388.1	5.57	14.44	74.28	5.71
gef.	390.1	5.39	14.37	74.59	5.81

M.G.: E = 170.2 mg Δ T = 0.1013
(Benzol)

B: E = 166.3 mg V = 8.29 ml 0.1n
NaOH

C/H/N: Verbrennungsanalytisch.

Diese Verbindung ist mit der von H. Nöth¹ durch Umaminierung von PhB(NMe₂)₂ und PhNHNH₂ erhaltenen Substanz nicht identisch.

Versuch 30: Umsetzung von $\text{PhB}(\text{NMe}_2)_2$ mit MeNHNHMe im Molverh. 1:1

Ein Gemisch aus 18,65 g $\hat{=}$ 19,85 ml ($\hat{=}$ 105,9 mMol) $\text{PhB}(\text{NMe}_2)_2$, 6,37 g $\hat{=}$ 7,69 ml ($\hat{=}$ 105,9 mMol) MeNHNHMe und 25 ml Petroläther wird 15 Stdn. unter Rückfluß bei einer Badtemperatur von 80°C erhitzt. Nach dem Abkühlen kristallisiert das Reaktionsprodukt in langen Prismen aus. Zur Reinigung kristallisiert man aus siedendem Petroläther um. Schwach gelbgrüne Prismen (monoklin). Fp. = 108-110°C; Ausbeute 13 g $\hat{=}$ 84,1% der Theorie.

Amin: Nach 5 Stdn. 30 Min. 12 ml Kondensat (1 ml $\hat{=}$ 12,5 ml 1n HCl) $\hat{=}$ 70,82%

" weiteren 6 Stdn. 30 Min. (11,2 ml 1n HCl) $\hat{=}$ 5,29%

" " 3 Stdn. (1,1 ml 1n HCl) $\hat{=}$ 0,52%

Insgesamt nach 15 Stdn. 76,6% der Theorie.

Löslichkeit: Sehr gut löslich in CCl_4 , Benzol, Äther, HCCl_3 und heißem Petroläther; schwerlöslich in kaltem Petroläther.

Analyse: $(\text{PhBNMeNMe})_2$

	M.G.	B	N	C	H
ber.	292,0	7,41	19,19	65,81	7,59
gef.	290,5	7,36	19,29	66,04	7,55

M.G.: $E_1 = 65,9 \text{ mg} \angle T = 0,0525 (\text{Benzol}) \hat{=}$ 291,4

$E_2 = 194,6 \text{ mg} \angle T = 0,156 \text{ " } \hat{=}$ 289,6

B: E = 67,4 mg V = 4,59 ml 0,1n NaOH

C/H/N: Verbrennungsanalytisch.

Versuch 31: Umsetzung von $\text{PhB}(\text{NMe}_2)_2$ und $\text{MeB}(\text{NMe}_2)_2$ und MeNHNHMe im Molverh. 1:1:2

9,33 g $\hat{=}$ 9,93 ml ($\hat{=}$ 53 mMol) $\text{PhB}(\text{NMe}_2)_2$ werden ohne Lösungsmittel mit 6,04 g $\hat{=}$ 7,55 ml ($\hat{=}$ 53 mMol) $\text{MeB}(\text{NMe}_2)_2$ und 6,37 g $\hat{=}$ 7,70 ml ($\hat{=}$ 106 mMol) MeNHNHMe am Rückflußkühler erhitzt. Zunächst hält man die Badtemperatur 3 Stdn. lang auf 90°C, steigert aber dann im Verlauf von 6 Stdn. bis auf 150°C, so daß das Gemisch immer leicht siedet. Beim Erkalten kristallisiert bereits ein Teil aus. Nun wird mit 10 ml n-Pentan (Kp. = 36°C) versetzt, auf -60°C gekühlt, abgefrittet und mit 5 ml, auf -60°C gekühltem, n-Pentan nachgewaschen.

Analyse: $(\text{PhBNMeNMe})_2$

Fp. (Vers. 30) = 108-110°C; Fp._{gef} = 108-111°C; der Mischschmelzpunkt mit der Verbindung

aus Versuch 30 zeigt keine Depression; Ausbeute $2.9 \text{ g} \hat{=} 9.93 \text{ mMol} \hat{=} 18.74\%$ d.Theorie. Die weitere Auftrennung des gelben Filtrats gelingt durch fraktionierte Destillation, wobei zunächst unter Normaldruck n-Pentan zurückgewonnen werden kann. Eine zweite farblose Fraktion geht im Wasserstrahlvakuum nach wenig Vorlauf bei 52°C über.

Analyse: $(\text{MeBNMeNMe})_2$. Siehe auch Versuch 40.

Kp. (Vers. 40) = $51.5^{\circ}\text{C}/9 \text{ Torr}$; $\text{Kp}_{\text{gef}} = 52^{\circ}\text{C}/9 \text{ Torr}$; Ausbeute: $1.74 \text{ g} \hat{=} 10.37 \text{ mMol} \hat{=} 19.57\%$ der Theorie. $B_{\text{ber}} = 12.88$; $B_{\text{gef}} = 12.70$. B: E = 67.4 mg , V = 7.92 ml 0.1n NaOH. Die Verbindung ist also mit der aus Versuch 40 identisch.

Durch Destillation im Hochvakuum schließlich läßt sich aus dem intensiv gelb gefärbten Kolbeninhalt neben geringen Mengen Vorlauf noch 4.57 g eines gelblichen Öls isolieren. Viskose, gelbliche Flüssigkeit, die in sehr reinem Zustand nach monatigem Stehen zu kristallisieren beginnt; Kp. = $79^{\circ}\text{C}/\text{H.V.}$; Ausbeute: $4.57 \text{ g} \hat{=} 37.5\%$ der Theorie $\hat{=} 19.88 \text{ mMol}$.

Amin: Nach 7 Stdn. 9.7 ml Kondensat ($1 \text{ ml} = 16.55 \text{ 1n HCl}$) $\hat{=} 75.7\%$

" weiteren 2 Stdn. (3.24 ml 1n HCl) $\hat{=} 1.53\%$

Insgesamt nach 9 Stdn. 77.2% der Theorie.

Analyse: $\text{PhB}(\text{NMe})_4\text{BMe}$

	M.G.	B	N	C	H
ber.	229.9	9.40	24.37	57.46	8.77
gef.	230.9	9.02	24.09	57.72	8.66

M.G.: E = $114.4 \text{ mg } \Delta T = 0.115$ (Benzol)

B (flammenphotometrisch): E = 33.7 mg , gef. = 3.04 mg B

N (alk. abdest.): E = 132.7 mg V = 11.41 ml 0.1n HCl

C/H: Verbrennungsanalytisch

Versuch 32: Umsetzung von $\text{PhB}(\text{NMe}_2)_2$ mit $\text{Ph}_2\text{C} = \text{NNH}_2$ im Molverh. 1 : 1

Das nahezu feste Gemisch aus $3.59 \text{ g} \hat{=} 3.82 \text{ ml} (\hat{=} 20.38 \text{ mMol})$ $\text{PhB}(\text{NMe}_2)_2$ und $4 \text{ g} (\hat{=} 20.38 \text{ mMol})$ $\text{Ph}_2\text{C} = \text{NNH}_2$ wird innerhalb von 1 Stde. auf 210°C erhitzt. Ab 110°C etwa beginnt das Substanzgemenge unter gleichzeitiger Me_2NH -Gasentwicklung zu schmelzen, um bei 140°C wieder weitgehend zu erstarren. Von 160°C an verflüssigt sich die Masse schließlich abermals. Nach dem Erkalten löst man den hochviskosen Kolbeninhalt in 10 ml heißem Benzol und frittet von sehr wenig Rückstand ab; die Substanz kristallisiert aus dem Filtrat während des Abkühlens in feinen farblosen

Nadeln von $\text{PhB}(\text{NHN}=\text{CPh})_2$ aus. Anschließend wird noch mit Petroläther versetzt, abgefrittet und 2-3mal aus Benzol-Petroläther umkristallisiert. Im Filtrat des Rohprodukts findet sich nach dem Abziehen der Lösungsmittel nichtumgesetztes $\text{PhB}(\text{NMe}_2)_2$.

Löslichkeit: Löslich in heißem Benzol, unlöslich in Petroläther.

Analyse: $\text{PhB}(\text{NHN}=\text{CPh})_2$. Siehe Versuch 15.

$\text{Fp.}_{\text{Lit}} = \text{ab } 162.5^\circ\text{C}$ (Verfärbung); $\text{M.G.}_{\text{ber}} = 478.4$; $\text{B}_{\text{ber}} = 2.26$; $\text{C}_{\text{ber}} = 80.34$;

$\text{H}_{\text{ber}} = 5.69$.

Rohprodukt: Auswaage $4.54 \text{ g} \hat{=} 93.1\%$ der Theorie, bezogen auf $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NNH}_2$.

$\text{Fp.}_{\text{gef}} = \text{ab } 172^\circ\text{C}$ (Verfärbung); $\text{M.G.}_{\text{gef}} = 363.5$; $\text{B}_{\text{gef}} = 2.65$. ($\text{M.G.} : \text{E} = 133.1 \text{ mg} \Delta \text{T} = 0.085 [\text{Benzol}]$; $\text{B} : \text{E} = 136.8 \text{ mg}$ $\text{V} = 3.35 \text{ ml } 0.1\text{n NaOH}$)

Umkrist.: Auswaage 4.2 g . Keine Depression des Mischschmelzpunkts mit der Verbindung aus Versuch 15.

$\text{B}_{\text{gef}} = 2.03$; $\text{C}_{\text{gef}} = 80.58$; $\text{H}_{\text{gef}} = 5.87$ ($\text{B} : \text{E} = 90.4 \text{ mg}$ $\text{V} = 1.7 \text{ ml } 0.1\text{n NaOH}$)

Ergebnis: $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NNH}_2$ setzt sich mit $\text{PhB}(\text{NMe}_2)_2$ im Molverh. $1:2$ um. Überschüssiges "Borbisamid" wird dabei hartnäckig von der Verbindung festgehalten, so daß das Molekulargewicht des Rohprodukts zunächst irreführend tief, der B-Wert aber zu hoch ausfällt.

Versuch 33: Umsetzung von $\text{HB}(\text{NMe}_2)_2$ mit MeNHNH_2 im Molverh. $1:1$

Zur Lösung von $16.1 \text{ g} \hat{=} 21.0 \text{ ml} (\hat{=} 161 \text{ mMol})$ $\text{HB}(\text{NMe}_2)_2$ in 15 ml Petroläther läßt man langsam $7.42 \text{ g} \hat{=} 8.45 \text{ ml} (\hat{=} 161 \text{ mMol})$ MeNHNH_2 tropfen. Dabei setzt fast augenblicklich eine exotherme Reaktion unter stürmischer Me_2NH -Gasentwicklung ein. Nach Abklingen der heftigen Umsetzung (20 Min.) wird die Badtemperatur nicht zu schnell auf $90-100^\circ\text{C}$ erhöht und hierbei noch 1 Stde. 45 Min. belassen. Während der Reaktion fällt bereits ein weißer kristalliner Niederschlag aus. Am Schluß gibt man zu der abgekühlten Mischung noch etwas Petroläther und frittet ab. Die Verbindung läßt sich aus Benzol-Petroläther umkristallisieren, wobei zur Erzielung guter Ausbeuten das Filtrat einzuziehen ist.

Farblose, erstaunlich luftstabile, Kristalle; $\text{Fp.} = 137.5^\circ\text{C}$ (unter Gasentwicklung); Ausbeute $8.35 \text{ g} \hat{=} 98.8\%$ der Theorie.

Amin: Nach 3 Stdn. 21 ml Kondensat ($1 \text{ ml} \hat{=} 13.44 \text{ ml } 1\text{n HCl}$) $\hat{=} 87.6\%$ der Theorie.

Löslichkeit: Gut löslich in Dioxan und CO_2 -freiem Wasser (äußerst langsame H_2 -Gasentwicklung, rasche Zersetzung erst bei Zugabe von Säuren!), löslich in heißem Benzol; unlöslich in Petroläther.

	M.G.	B	N	C	H
ber.	223.5	19.35	50.14	21.50	9.02
gef.	214.7	19.24	50.27	21.60	9.04

M.G.: $E_1 = 91.7 \text{ mg } \Delta T = 0.075 \text{ (Dioxan)} \hat{=} 206.2$

$E_2 = 113.8 \text{ mg } \Delta T = 0.086 \quad " \hat{=} 223.2$

B: E = 72.6 mg V = 12.92 ml 0.1n NaOH

C/H/N: Verbrennungsanalytisch.

Versuch 34: Umsetzung von $\text{HB}(\text{NMe}_2)_2$ und MeNHNHMe im Molverh. 1:1

Ein Gemisch aus 15.9 g $\hat{=} 20.73 \text{ ml } (\hat{=} 159 \text{ mMol}) \text{ HB}(\text{NMe}_2)_2$, 9.56 g $\hat{=} 11.55 \text{ ml } (\hat{=} 159 \text{ mMol}) \text{ MeNHNHMe}$ und 25 ml Petroläther wird 11 Stdn. unter Rückfluß bei einer Badtemperatur von 80–90°C gekocht. Ab 40°C etwa entweicht Me_2NH . Während der Umsetzung kristallisiert bereits ein Teil des Reaktionsprodukts in Prismen, die mehrere cm Länge erreichen, aus. Nach dem Abkühlen und Abfritten läßt sich aus der eingeeengten und auf –70°C gekühlten Lösung noch eine zweite Kristallfraktion gewinnen. Zur Reinigung löst man den Festkörper in sehr wenig heißem Petroläther, kühlt auf –70°C und frittet den Kristallbrei in der Kälte ab. Farblose, erstaunlich luftstabile Prismen; Fp. = ab 98°C (unter Gasentwicklung); Ausbeute 9.6 g $\hat{=} 86.3\%$ der Theorie.

Amin: Nach 5 Stdn. 13 ml Kondensat (1 ml $\hat{=} 14.8 \text{ ml } 1\text{n HCl}$) $\hat{=} 60.5\%$

" weiteren 4 Stdn. (21.9 ml 1n HCl) $\hat{=} 6.89\%$

Insgesamt nach 9 Stdn. 67.4% der Theorie.

Löslichkeit: Sehr gut löslich in allen brauchbaren Lösungsmitteln; verhältnismäßig schlecht löslich in –70°C kaltem Petroläther. Die Verbindung entwickelt mit H_2O , von dem es nicht benetzt wird, erst bei Zugabe von Säuren kräftig H_2 -Gas.

Analyse: $(\text{HBNMeNMe})_4$

	M.G.	B	N	C	H
ber.	279.6	15.47	40.07	34.36	10.09
gef.	284.8	15.49	39.98	34.78	9.83

M.G.: $E_1 = 98.5 \text{ mg } \Delta T = 0.0828 \text{ (Benzol)} \hat{=} 276.2$

$E_2 = 113.5 \text{ mg } \Delta T = 0.092 \quad " \hat{=} 286.4$

$E_3 = 118.0 \text{ mg } \Delta T = 0.094 \quad " \hat{=} 291.4$

$E_4 = 114.2 \text{ mg } \Delta T = 0.093 \quad " \hat{=} 285.1$

B: E = 106.1 mg V = 15.20 ml 0.1n NaOH

C/H/N: Verbrennungsanalytisch.

Versuch 35: Umsetzung von $\text{HB}(\text{NMe}_2)_2$ mit N_2H_4 im Molverh. 1:1

Zu 5.3 g $\hat{=}$ 6.91 ml ($\hat{=}$ 53 mMol) $\text{HB}(\text{NMe}_2)_2$, mit 15 ml Benzol verdünnt, tropft man unter kräftigem Rühren bei Zimmertemperatur langsam eine Emulsion von 1.7 g $\hat{=}$ 1.68 ml ($\hat{=}$ 53.01 mMol) N_2H_4 in 5 ml Benzol. Die Reaktion setzt kurze Zeit später unter Entbindung von Me_2NH -Gas ein und ein beigefarbener Festkörper scheidet sich ab. Nach 1 Stde. wird abgefrittet, mit Benzol gewaschen und getrocknet. Beigefarbene Substanz; Fp: die Verbindung geht ab 110°C ohne zu schmelzen in $(\text{H}_2\text{BNHNHBH}_2)_x$ und N_2 -Gas über (siehe Versuch 66); Ausbeute 2.05 g $\hat{=}$ 92.4% der Theorie.

Amin: Nach 1 Stde. 5.6 ml Kondensat (1 ml $\hat{=}$ 16.20 ml 1n HCl) $\hat{=}$ 85.6% der Theorie.

Löslichkeit: Unlöslich in allen brauchbaren Lösungsmitteln.

Analyse: $(\text{HBNHNH})_x$

	B	N	H	H _{Akt}	C
ber.	25.83	66.94	7.23	2.41	0
gef.	22.97	59.18	7.53	2.02	~ 4

B: E = 93.9 mg V = 19.95 ml 0.1n NaOH

N(alk.abdest.): E = 68.5 mg V = 14.47 ml 0.1n HCl

C/H: Verbrennungsanalytisch

Atomverhältnis:

	B	N	H	H _{Akt}
ber.	1	2	3	1
gef.	1	1.99	3.52	0.94

Versuch 36: Umsetzung von $\text{HB}(\text{NMe}_2)_2$ mit PhNHNH_2 im Molverh. 1:1

9.58 g $\hat{=}$ 12.5 ml ($\hat{=}$ 95.86 mMol) $\text{HB}(\text{NMe}_2)_2$ werden zusammen mit 10.37 g $\hat{=}$ 9.44 ml ($\hat{=}$ 95.86 mMol) PhNHNH_2 innerhalb von 2 Stdn. bis auf maximal 110°C erhitzt. Bei etwa 60°C — die Reaktion setzt oberhalb von 30°C bereits langsam ein — eliminiert das Gemisch stürmisch Me_2NH -Gas. Am Ende der Umsetzung löst man den, in der Kälte hochviskosen, Kolbeninhalt in 20 ml heißem Benzol, frittet von wenig Rückstand ab und gibt soviel Petroläther zu, daß die dabei auftretende Trübung der Lösung eben noch verschwindet. Nach Wochen kristallisiert dann ein farbloser Festkörper aus, der abgefrittet, mit wenig Benzol (!) gewaschen und im Hochvakuum sorgfältig getrocknet wird. Die Substanz läßt sich wie oben beschrieben aus Benzol-Petroläther umkristallisieren. Aus dem stark eingeeengten Filtrat des Rohprodukts fällt nach Zugabe von Petroläther nur noch nichtkristallisierbares, gelbstichiges Öl an.

Grauweißes Pulver; Fp: Die Verbindung färbt sich ab 135°C gelbrot und schmilzt bei 146°C unter starker Zersetzung (Rotfärbung); im vorgeheizten Block wird ein Schmelzpunkt von 152°C (Rotfärbung) gefunden; Ausbeute 4.5 g $\hat{=}$ 39.8% der Theorie.

Amin: Nach 2 Stdn. 8.7 ml Destillat (1 ml = 16.14 ml 1n HCl) = 73.2% der Theorie.

Löslichkeit: Löslich in HCB₃ und Dioxan; mäßig löslich in heißem Benzol; unlöslich in Äther, Petroläther und Chloroform.

Analyse: (HBNHNPh)₂

	M.G.	B	N	C	H
ber.	235.9	9.17	23.75	61.10	5.98
gef.	286.7	7.36	23.66	61.01	7.07

M.G.: E = 68.0 mg Δ T = 0.040 (Dioxan)

B(Flammenphot.): E = 46.9 mg gef. 3.45 mg Bor

C/H/N: Verbrennungsanalytisch.

Versuch 37: Umsetzung von MeB(NMe)₂ mit N₂H₄ im Molverh. 1:1.

Zu 8 g $\hat{=}$ 10 ml ($\hat{=}$ 70.2 mMol) MeB(NMe)₂, in 10 ml Petroläther gelöst, tropft man bei Zimmertemperatur unter kräftigem Rühren langsam 2.25 g $\hat{=}$ 2.23 ml ($\hat{=}$ 70.2 mMol) N₂H₄. Die Lösung entwickelt sofort Me₂NH-Gas und scheidet wenig später bereits einen weißen Niederschlag aus. Nach 30 Min. wird die Badtemperatur noch für 10 Stdn. auf 50-60°C erhöht. Dann läßt man das Gemisch abkühlen, gibt 40 ml Petroläther zu, frittet ab und wäscht mit demselben Lösungsmittel nach. Beim Einengen des Filtrats bleibt nur wenig nichtkristallisierbares, gelbes Öl zurück.

Farblose Substanz; Fp: Die Verbindung wird um 300°C vorübergehend leicht feucht, schmilzt aber nicht bis 350°C; Ausbeute 2.9 g $\hat{=}$ 74% der Theorie.

Amin: Nach 10 Stdn. 30 Min. 10 ml Kondensat (1 ml $\hat{=}$ 11.4 ml 1n HCl) $\hat{=}$ 81.2% der Theorie, der größte Teil des freigesetzten Amins geht bereits im Laufe von 30 Min. über!

Löslichkeit: Die Verbindung löst sich in keinem der brauchbaren Lösungsmittel.

Analyse: (MeBNHNH)_x

	B	N	C	H
ber.	19.35	50.14	21.50	9.09
gef.	18.43	48.61	18.90	8.24

B: E = 109.1 mg V = 18.6 ml 0.1n NaOH

N: E = 71.0 mg V = 12.32 ml 0.1n HCl

C/H: Verbrennungsanalytisch

Atomverhältnis:

	B	N	C	H
ber.	1	2	1	5
gef.	1.08	2.2	1	5.19

Versuch 38: Umsetzung von $\text{MeB(NMe}_2)_2$ mit MeNHNH_2 im Molverh. 1 : 1

Ein Gemisch aus 16 g $\hat{=}$ 20 ml ($\hat{=}$ 140,4 mMol) $\text{MeB(NMe}_2)_2$ und 6,47 g $\hat{=}$ 7,37 ml ($\hat{=}$ 140,4 mMol) MeNHNH_2 wird im Ölbad zunächst auf 40–50°C erhitzt, so daß die bereits bei Zimmertemperatur einsetzende Umaminierung unter kräftiger Me_2NH -Gasentwicklung abläuft. Nach dem Abklingen der Reaktion (30 Min.) erhöht man die Badtemperatur für 2 Stdn. noch auf 80°C, läßt dann abkühlen und unterwirft den viskosen Kolbeninhalt unter Vermeidung zu hohen Arbeitstemperaturen schließlich langsam der Vakuumdestillation. Das in der Hitze leicht zur Polymerisation neigende Umsetzungsprodukt geht dabei neben sehr wenig Vorlauf scharf zwischen 72,5 und 73°C/9 Torr über. Der nicht mehr destillierbare Rückstand besteht aus einer farblosen, zähflüssigen Masse.

Leicht ölige, lichtbrechende Flüssigkeit; Kp. = 72,5–73°C/9 Torr; Ausbeute 4,5 g $\hat{=}$ 45,8% der Theorie.

Amin: Nach 2 Stdn. 30 Min. 15 ml Kondensat (1 ml $\hat{=}$ 16,6 ml 1n HCl) $\hat{=}$ 88,7% der Theorie.

Analyse: $(\text{MeBNHNMe})_2$

	M.G.	B	N	C	H
ber.	139,8	15,47	40,07	34,36	10,09
gef.	139,2	15,39	39,94	34,59	10,16

M.G.: $\text{E}_1 = 104,3 \text{ mg } \Delta T = 0,172 \text{ (Benzol)} \hat{=}$ 140,8

$\text{E}_2 = 121,6 \text{ mg } \Delta T = 0,205 \quad " \hat{=}$ 137,7

B: E = 59,0 mg V = 8,4 ml 0,1n NaOH

N: E = 118,8 mg V = 16,94 ml 0,1n HCl.

Versuch 39 Umsetzung von $\text{MeB(NMe}_2)_2$ mit PhNHNH_2 im Molverh. 1 : 1

6,04 g $\hat{=}$ 7,55 ml ($\hat{=}$ 53 mMol) $\text{MeB(NMe}_2)_2$ werden mit 5,73 g $\hat{=}$ 5,22 ml ($\hat{=}$ 53 mMol) PhNHNH_2 2 Stdn. 30 Min. ohne Lösungsmittel auf 70–110°C erhitzt. Anschließend läßt man das Gemisch erkalten, löst die viskose Masse in 20 ml heißem Benzol, frittet von sehr wenig Rückstand ab und gibt 60 ml Petroläther zu. Nach etwa einer Woche scheidet sich aus der Lösung ein weißes kristallines Produkt ab, das abgefrittet und

aus Benzol-Petroläther umkristallisiert wird. Das aus dem stark eingeeengten Filtrat mit Petroläther in nicht unerheblichen Mengen anfallende hochviskose Material konnte weder zur Kristallisation gebracht, noch im Vakuum destilliert werden.

Farblose Kristalle; Fp. 91-93°C (Gasentwicklung unter Gelbfärbung); Ausbeute 1.7 g $\hat{=}$ 24.3% der Theorie.

Amin: Nach 2 Stdn. 30 Min. 6 ml Kondensat (1 ml $\hat{=}$ 16.3 ml in HCl) $\hat{=}$ 92.3% der Theorie.

Löslichkeit: Löslich in Benzol und Chloroform; unlöslich in Petroläther.

Analyse: (MeBNHNPh)₂

	M.G.	B	N	C	H
ber.	263.9	8.19	21.23	63.71	6.87
gef.	268.9	8.07	21.19	63.60	6.92

M.G.: E₁ = 47.9 mg Δ T = 0.041 (Benzol) $\hat{=}$ 271.2

E₂ = 54.0 mg Δ T = 0.047 " $\hat{=}$ 266.7

B: E = 44.2 mg V = 3.3 ml 0.1n NaOH

C/H/N: Verbrennungsanalytisch.

Versuch 40 Umsetzung von MeB(NMe₂)₂ mit MeNHNHMe im Molverh. 1:1

18.13 g $\hat{=}$ 22.7 ml ($\hat{=}$ 159 mMol) MeB(NMe₂)₂ erhitzt man mit 9.5 g $\hat{=}$ 11.55 ml ($\hat{=}$ 159 mMol) MeNHNHMe in Abwesenheit eines Lösungsmittels zunächst auf 60°C. Ab 40°C eliminiert die Mischung dabei Me₂NH. Nach dem Abklingen der kräftigen Reaktion (45 Min.) wird das Ölbad innerhalb von 1 Stde. noch bis auf maximal 150°C gebracht und die Temperatur 15-20 Stdn. beibehalten. Anschließend destilliert man das Gemisch über eine Kolonne im Wasserstrahlvakuum ab; die Hauptmenge geht dabei neben verhältnismäßig wenig Vor- und Nachlauf (für den Nachlauf ergibt sich z.B. M.G.: 138.3; N = 34.41. M.G.: E = 101.9 mg Δ T = 0.171 (Benzol); N: E = 87.1 mg V = 10.7 mg 0.1n HCl) nach zweimaligem Fraktionieren scharf bei 51.5°C/9 Torr über. Als Destillationsrückstand verbleiben nur noch geringe Mengen eines gelbbraunen Öls.

Wasserklare Flüssigkeit; Kp. = 51.5°C/9 Torr; $d \approx 0.89$ /Z.T., Ausbeute 9.6 g $\hat{=}$ 71.9% der Theorie.

Amin: Nach 8 Stdn. 11.2 ml Kondensat (1 ml = 16.25 ml in HCl) $\hat{=}$ 57.23%

" weiteren 8 Stdn. (45.19 ml in HCl) $\hat{=}$ 14.21%

" weiteren 7 Stdn. (5.7 ml in HCl) $\hat{=}$ 1.79%

Insgesamt nach 23 Stdn. $\hat{=}$ 73.23% der Theorie.

Löslichkeit: Die Substanz ist mit allen brauchbaren Lösungsmitteln unbegrenzt mischbar.

Analyse: $(\text{MeBNMeNMe})_2$

	M.G.	B	N	C	H
ber.	167.8	12.88	33.38	42.93	10.81
gef.	169.8	12.88	33.44	42.55	10.77

M.G.: $E_1 = 97.6 \text{ mg} \Delta T = 0.130 \text{ (Benzol)} \hat{=} 174.3$

$E_2 = 78.3 \text{ mg} \Delta T = 0.110 \text{ " } \hat{=} 165.3$

B: E = 196.9 mg V = 23.45 ml 0.1n NaOH

N: E = 119.8 mg V = 14.3 ml 0.1n HCl

Versuch 41: Umsetzung von $\text{MeB}(\text{NMe}_2)_2$ mit MeNHNHMe im Molverh. 1:2

6.04 g $\hat{=} 7.55 \text{ ml } (\hat{=} 53 \text{ mMol}) \text{ MeB}(\text{NMe}_2)_2$ werden wie in Versuch 40 mit 6.37 g $\hat{=} 7.7 \text{ ml } (\hat{=} 106 \text{ mMol}) \text{ MeNHNHMe}$ zur Reaktion gebracht. Das allerdings nur insgesamt 7 Stdn. auf maximal 90°C erhitzte Gemisch fraktioniert man anschließend mehrmals im Wasserstrahlvakuum über eine Kolonne, wobei die Hauptmenge neben wenig Vor- bzw. Nachlauf wiederum zwischen 50 und 52°C 9 Torr destilliert. Die Identität der Substanz mit der Verbindung aus Versuch 40 auf Grund gleicher Siedepunkte wird auch durch IR-Spektren und Boranalyse bestätigt.

$B_{\text{ber}} = 12.88$; $B_{\text{gef}} = 12.61$. B: E = 121.7 mg V = 14.2 ml 0.1n NaOH

Ausbeute 2.6 g $\hat{=} 58.45\%$ der Theorie, bezogen auf $\text{MeB}(\text{NMe}_2)_2$.

Amin: Nach 7 Stdn. 4.5 ml Kondensat ($1 \text{ ml} \hat{=} 16.15 \text{ ml}$ 1n HCl) $\hat{=} 68.6\%$ der Theorie.

In der vorgeschalteten, auf -70°C gekühlten Falle kondensiert im Laufe der Destillation außerdem eine rauchende Flüssigkeit aus ($\sim 1 \text{ ml}$). Ein geringer Teil davon wurde mit überschüssiger ätherischer HCl ins Hydrochlorid überführt und durch den Schmelzpunkt als $\text{MeNHNHMe} \cdot 2 \text{ HCl}$ identifiziert.

$\text{Fp}_{\text{Lit}} 165-167^\circ\text{C}$; $\text{Fp}_{\text{gef}} = 164-166^\circ\text{C}$.

Ergebnis: Aus dem Reaktionsgemisch von $\text{MeB}(\text{NMe}_2)_2$ mit 2 Mol MeNHNHMe läßt sich neben Dimethylhydrazin nur $(\text{MeBNMeNMe})_2$ isolieren.

Versuch 42: Pyrrolyse von $\text{PhB}(\text{NMe}_2)\text{NHNHPh}$ im Xylol

Die Lösung von 968.2 mg ($\hat{=} 4.05 \text{ mMol}$) $\text{PhB}(\text{NMe}_2)\text{NHNHPh}$ in 15 ml Xylol wird bei einer Badtemperatur von 130°C 8 Stdn. lang unter Rückfluß gekocht. Eine Reaktion unter Me_2NH -Gasentwicklung konnte dabei aber nicht festgestellt werden. Anschließend

engt man die Lösung stark ein, gibt 15 ml Petroläther zu und kühlt auf -70°C , wobei sich etwa 900 mg der Ausgangssubstanz wieder zurückgewinnen lassen. (Der Mischschmelzpunkt mit $\text{PhB}(\text{NMe}_2)\text{NHNHPh}$ ergab keine Depression!)

Ergebnis: $\text{PhB}(\text{NMe}_2)\text{NHNHPh}$ kondensiert selbst bei 130°C nicht zum Tetrazadiborin System.

Versuch 43: Umsetzung von $(\text{PhBNHNNH})_2$ mit BF_3 -Ätherat im Molverh. 1:4

603.9 mg ($\hat{=}$ 2.56 mMol) $(\text{PhBNHNNH})_2$ löst man in 60 ml warmem Chloroform, kühlt die Lösung auf 0°C ab und tropft bei dieser Temperatur unter kräftigem Rühren langsam 1.27 ml ($\hat{=}$ 10.24 mMol) einer ätherischen BF_3 -Lösung (0.124 ml $\hat{=}$ 1 mMol BF_3), mit 10 ml Äther verdünnt, dazu. Nach kurzer Zeit fällt ein weißer Niederschlag aus. Am Schluß der Umsetzung wird noch 1 Stde. gerührt, dann abgefrittet, mit wenig Äther nachgewaschen und getrocknet. Die destillative Auftrennung des Filtrats ergibt neben Äther nur noch unumgesetztes BF_3 -Ätherat (Kp. = $47^{\circ}\text{C}/11$ Torr).

Farbloser Festkörper; Fp.: Die Substanz schmilzt scharf bei $145\text{--}145.5^{\circ}\text{C}$ unter Gasentwicklung zu einer trüben Flüssigkeit; Ausbeute 853.6 mg $\hat{=}$ 89.7% der Theorie, bezogen auf $(\text{PhBNHNNH})_2$.

Löslichkeit: Gut löslich in Dioxan, unlöslich aber in allen anderen brauchbaren Lösungsmitteln. Durch die Umfällung des Addukts aus Dioxan-Petroläther wird wegen des äußerst hartnäckig adsorbierten Dioxans kein Reinigungseffekt erzielt.

Analyse: $(\text{PhBNHNNH})_2 \cdot 2 \text{BF}_3$

	M.G.	B	N	F
ber.	371.5	11.64	15.08	30.68
gef.	363.5	11.0	14.85	28.67

M.G.: $E_1 = 79.7 \text{ mg} \Delta T = 0.038$ (Dioxan) $\hat{=}$ 353.8

$E_2 = 88.5 \text{ mg} \Delta T = 0.04$ " $\hat{=}$ 373.2

B(Flammenphot.): $E = 62.7 \text{ mg}$, gef. = 6.9 mg Bor

F(Kolorim.): $E = 143.0 \text{ mg}$, gef. = 41.0 mg Fluor

N: Verbrennungsanalytisch.

Versuch 44 Umsetzung von $(\text{PhBNHNNH})_2$ mit überschüssigem BCl_3

Bei -70°C kondensiert man etwa 10 ml ($\hat{=}$ großer Überschuß) BCl_3 auf 825.6 mg ($\hat{=}$ 3.5 mMol) feinpulverisiertes $(\text{PhBNHNNH})_2$, läßt das Gemisch dann langsam auftauen und destilliert bei 12°C nichtumgesetztes BCl_3 wieder ab. Da der weiße, staubtrockne

Rückstand bereits bei Zimmertemperatur unter kontinuierlicher HCl-Entwicklung langsam weiterreagiert, muß anschließend sofort analysiert werden.

Gewichtszunahme 775 mg $\hat{=}$ 6.62 mMol BCl_3 , das entspricht 1.89 Mol BCl_3 pro Mol Ausgangssubstanz.

Löslichkeit: Unlöslich in allen brauchbaren Lösungsmitteln.

Analyse: $(\text{PhBNHNNH})_2 \cdot 2 \text{BCl}_3$

	B	N	Cl	B: E = 76.6 mg V = 6.57 ml 0.1n NaOH
ber.	9.20	11.91	45.24	N: E = 43.4 mg V = 7.26 ml 0.1n KBrO_3
gef.	9.27	11.72	44.91	Cl: E = 59.2 mg V = 7.50 ml 0.1n AgNO_3

Nach einer Woche etwa hatte sich, wie die nachfolgende Analyse zeigt, bereits 1 Mol HCl pro Mol Addukt abgespalten.

Analyse: $[(\text{PhBNHNNH})_2 \cdot 2 \text{BCl}_3] - \text{HCl}$

	B	N	Cl	B: E = 53.5 mg V = 4.99 ml 0.1n NaOH
ber.	9.97	12.92	40.87	N: E = 65.8 mg V = 12.07 ml 0.1n KBrO_3
gef.	10.08	12.85	39.33	Cl: E = 65.8 mg V = 7.30 ml 0.1n AgNO_3

Auf eine erneute Untersuchung der langsam weiter HCl-Gas eliminierenden Substanz zu einem noch späteren Zeitpunkt wurde verzichtet.

Versuch 45: Umsetzung von $(\text{HBNHNMe})_4$ mit überschüssigem BCl_3

Etwa 5 ml ($\hat{=}$ großer Überschuß) BCl_3 werden bei -70°C auf 1.125 g ($\hat{=}$ 5.03 mMol) $(\text{HBNHNMe})_4$ kondensiert; der Festkörper löst sich dabei vollständig in der flüssigen Phase auf. Dann läßt man das Gemisch auf 12°C auftauen, so daß überschüssiges BCl_3 wieder abdestilliert. Zurück bleibt ein weißer Festkörper.

Gewichtszunahme 606 mg ($\hat{=}$ 5.17 mMol) BCl_3 ; das entspricht 1.03 Mol BCl_3 pro Mol Ausgangssubstanz.

Löslichkeit: Unlöslich in allen brauchbaren Lösungsmitteln; in HCONMe_2 löst sich die Verbindung unter Gasentwicklung.

Analyse: $(\text{HBNHNMe})_4 \cdot \text{BCl}_3$

	B	N	Cl	C	H
ber.	15.87	32.89	31.22	14.10	5.92
gef.	15.30	32.29	29.37	13.78	5.51

B: E = 114.5 mg V = 16.2 ml 0.1n NaOH

N(alkal. abdest.): E = 87.1 mg V = 10.04 ml 0.1n HCl

Cl: E = 149.2 mg V = 12.36 ml 0.1n AgNO₃

Versuch 46: Umsetzung von (HBNMeNMe)₄ mit überschüssigem BCl₃

Auf 689.5 mg ($\hat{=}$ 2.47 mMol) feinpulverisiertes (HBNMeNMe)₄ kondensiert man bei -70°C 10 ml ($\hat{=}$ großer Überschuß) BCl₃. Das vorgelegte Hydrazinoboran geht dabei im Gegensatz zu Versuch 45 jedoch nicht in Lösung. Dann wird das heterogene Gemisch langsam auf 12°C gebracht und BCl₃ wieder abdestilliert. Als Rückstand verbleibt ein farbloser Festkörper.

Gewichtszunahme 10.3 mg < 0.1 mMol BCl₃

Die Substanz enthält kein Cl; Fp. = 130°C (unter Gasentwicklung). B(Ausgangsmaterial)_{ber} = 15.47; B_{gef} = 15.14. B: E = 128.3 mg V = 17.97 ml 0.1n NaOH.

Ergebnis: (HBNMeNMe)₄ reagiert bei Zimmertemperatur nicht mit BCl₃.

Versuch 47: Umsetzung von (PhBNMeNMe)₂ mit einer äther. FeCl₃-Lösung
im Molverh. 1:4

Die kräftig gerührte Lösung von 481.8 mg ($\hat{=}$ 1.65 mMol) (PhBNMeNMe)₂ in 20 ml Äther wird bei Zimmertemperatur langsam mit 28.9 ml ($\hat{=}$ 6.6 mMol) einer ätherischen FeCl₃-Lösung (1 ml $\hat{=}$ 37.09 mg FeCl₃ $\hat{=}$ 0.229 mMol) versetzt. Der Kolbeninhalt färbt sich dabei rotviolett und ein purpurroter Niederschlag fällt aus. Am Ende der Umsetzung läßt man das Gemisch 15 Min. weiterrühren, frittet dann ab, wäscht mehrmals mit Äther nach und trocknet im Vakuum. Das Filtrat enthält noch unumgesetztes FeCl₃.

Purpurfarbene Verbindung; Fp.: Die Substanz verfärbt sich bei 128-132°C lehmfarben ohne zu schmelzen; Ausbeute 980 mg $\hat{=}$ 96.4% der Theorie, bezogen auf (PhBNMeNMe)₂. Löslichkeit: Unlöslich in allen brauchbaren Lösungsmitteln.

Analyse: (PhBNMeNMe)₂ · 2 FeCl₃

	B	N	Cl	Fe	C	H
ber.	3.51	9.09	34.51	18.12	31.18	3.60
gef.	3.36	9.08	34.46	18.02	30.77	3.83

B: E = 122.9 mg V = 3.82 ml 0.1n NaOH

Cl: E = 85.9 mg V = 8.35 ml 0.1n AgNO₃

Fe: E = 80.9 mg V = 2.61 ml 0.1n K₂Cr₂O₇

C/H/N: Verbrennungsanalytisch.

Versuch 48: Umsetzung von $(\text{MeBNMeNMe})_2$ mit äther. FeCl_3 -Lösung im Molverh. 1:2

Zu 711.6 mg $\hat{=}$ 0.8 ml ($\hat{=}$ 4.24 mMol) $(\text{MeBNMeNMe})_2$, in 20 ml Äther gelöst, tropft man bei Zimmertemperatur unter kräftigem Rühren langsam 21.0 ml ($\hat{=}$ 8.48 mMol) einer ätherischen FeCl_3 -Lösung (1 ml $\hat{=}$ 65.5 mg $\text{FeCl}_3 \hat{=}$ 0.404 mMol), wobei sofort ein gelber Niederschlag ausfällt. Da aber bereits ein Molverhältnis von etwa 1:1.9 (selbst bei -70°C) zur Bildung von rotbraunen Schmierungen führt, muß auf die Zugabe der restlichen FeCl_3 -Lösung (~ 1.5 ml) unbedingt verzichtet werden. Anschließend frittet man sogleich ab, wäscht mit Äther noch 2-3mal nach und trocknet dann im Ölvakuum.

Ockerfarbene Substanz; die Ausbeute, bezogen auf $(\text{MeBNMeNMe})_2$, schwankt zwischen 50 und 70% der Theorie.

Löslichkeit: Unlöslich in allen brauchbaren Lösungsmitteln.

Analyse: 1) $(\text{MeBNMeNMe})_2 \cdot \text{FeCl}_3$ 2) $(\text{MeBNMeNMe})_2 \cdot 2\text{FeCl}_3$

	B	N	Cl	Fe	C	H
ber ₁	6.55	16.97	32.22	16.92	21.83	5.5
ber ₂	4.39	11.38	43.21	22.69	14.64	3.69
gef.	4.63	12.05	41.90	22.15	16.24	4.36

B und Fe: E = 190.1 mg (Fe muß zuerst mit NaOH abgetrennt werden).

B: V = 8.15 ml 0.1n NaOH

Fe: V = 7.54 ml 0.1n $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ Cl: E = 69,8 mg V = 8.25 ml 0.1n AgNO_3

Aus den gefundenen Analysenwerten für B,N,Cl und Fe errechnet sich eine rund 11proz.

Verunreinigung des $(\text{MeBNMeNMe})_2 \cdot 2 \text{FeCl}_3$ durch $(\text{MeBNMeNMe})_2 \cdot \text{FeCl}_3$.

C/H/N: Verbrennungsanalytisch.

Versuch 49: Umsetzung von $(\text{PhBNHNH})_2$ mit ätherischer HCl-Lösung
im Molverh. 1:2 (0°C)

500.1 mg ($\hat{=}$ 2.12 mMol) $(\text{PhBNHNH})_2$, in 50 ml warmem Chloroform gelöst, werden unter kräftigem Rühren bei 0°C langsam mit 29.44 ml ($\hat{=}$ 4.24 mMol) einer ätherischen HCl-Lösung ($f = 0.1440$) umgesetzt. Nach kurzer Zeit beginnt sich die Lösung unter Abscheidung eines weißen Niederschlags zu trüben. Nach Beendigung der Reaktion wird abgefrittet und getrocknet.

Analyse: 1) $(\text{PhBNHNH})_2 \cdot \text{HCl}$ 2) $(\text{PhBNHNH})_2 \cdot 2 \text{HCl}$ 3) $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{HCl}$ 4) $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2 \text{HCl}$

	B	N	Cl	Ausw.	
ber ₁	7.94	20.57	13.02	577.4 mg	B: E = 80.2 mg, V = 0.47 ml 0.1n NaOH
ber ₂	7.0	18.14	22.96	654.7 mg	
ber ₃	0	40.89	51.75		N: E = 63.9 mg, V = 28.65 ml 0.1n KBrO ₃
ber ₄	0	26.69	67.55		
gef	0.63	31.4	43.14	234.0 mg	Cl: E = 67.8 mg, V = 8.25 ml 0.1n AgNO ₃

Aus dem stark eingeeengten Filtrat läßt sich ein Teil des eingesetzten Ausgangsmaterials in verunreinigter Form wieder zurückgewinnen.

Ergebnis: $(\text{PhBNHNH})_2$ wird von ätherischer HCl bei 0°C, entsprechend dem Molverhältnis 1:2, partiell zu einem Gemisch von Hydrazinhydrochloriden und PhBCl_2 abgebaut. Auf die Isolierung des Spaltprodukts PhBCl_2 wurde hier verzichtet (Vgl. Versuch 51).

Versuch 50: Umsetzung von $(\text{PhBNHNH})_2$ mit ätherischer HCl-Lösung
im Molverh. 1:4 (0°C)

Die Lösung von 456 mg ($\hat{=}$ 1.93 mMol) $(\text{PhBNHNH})_2$ in 50 ml Chloroform wird analog Versuch 49 bei 0°C mit 53.7 ml ($\hat{=}$ 7.73 mMol) einer ätherischen HCl-Lösung ($f = 0.1440$) zur Umsetzung gebracht. Nach dem Zutropfen frittet man den weißen Niederschlag ab und trocknet im Ölvakuum. Auswaage 362.8 mg.

Analyse: Vergleichswerte siehe Versuch 49

	B	N	Cl	
gef.	0.42	24.70	56.45	B: E = 64.7 mg V = 0.25 ml 0.1n NaOH N: E = 69.7 mg V = 24.58 ml 0.1n KBrO ₃ Cl: E = 51.0 mg V = 8.12 ml 0.1n AgNO ₃

Ergebnis: Siehe Versuch 49

Versuch 51: Umsetzung von $(\text{PhBNHNH})_2$ mit ätherischer HCl-Lösung
im Molverh. 1:8 (0°C)

Zu 695.9 mg ($\hat{=}$ 2.95 mMol) $(\text{PhBNHNH})_2$, in 60 ml warmem Chloroform gelöst, tropft man bei 0°C langsam 163.9 ml ($\hat{=}$ 23.6 mMol) einer ätherischen HCl-Lösung ($f = 0.1440$) unter kräftigem Rühren. Nach kurzer Zeit trübt sich die Lösung und ein weißer Niederschlag fällt aus. Am Ende der Umsetzung wird nach 30 Min. weitergerührt, abgefrittet, mit Äther nachgewaschen und getrocknet.

Analyse: $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2 \text{HCl}$

$Fp_{Lit} = 198^{\circ}C$; $Fp_{gef} = 196-197^{\circ}C$; Ausbeute 565,3 mg $\hat{=}$ 91,3% der Theorie.

Die Substanz enthält kein Bor.

	B	N	Cl
ber.	0	26.69	67.55
gef.	0	25.98	66.43

N: E = 73.1 mg V = 27.12 ml 0.1n KBrO₃

Cl: E = 88.6 mg V = 16.6 ml 0.1n AgNO₃

Da die direkte Isolierung des Spaltprodukts PhBCl₂ mit großen Schwierigkeiten verbunden ist, wurde ein Teil des im Vakuum eingeeengten Filtrats mit einigen Tropfen H₂O und etwa 15 ml Petroläther versetzt; das Hydrolyseprodukt, PhB(OH)₂, scheidet sich dabei als nahezu farbloser, faseriger Festkörper aus. Dann frittet man ab und trocknet scharf im Ölvakuum.

Analyse: PhB(OH)₂

$Fp_{Lit} = 214^{\circ}C$; $Fp_{gef} = 211-213^{\circ}C$ (unter Verfärbung).

	M.G.	B
ber(dimer)	243.9	8.87
gef.	246.4	8.46

M.G.: E = 55.2 mg $\Delta T = 0.052$ (Benzol)

B: E = 38.7 mg V = 3.03 ml 0.1n NaOH

Versuch 52: Umsetzung von (PhBNHNH)₂ mit ätherischer HCl-Lösung
im Molverh. 1:2 ($-50^{\circ}C$)

Die kräftig gerührte Lösung von 339.7 mg ($\hat{=}$ 1.44 mMol) (PhBNHNH)₂ in 40 ml warmem Chloroform wird auf $-50^{\circ}C$ gekühlt und bei dieser Temperatur nicht zu schnell mit 15.73 ml ($\hat{=}$ 2.88 mMol) einer ätherischen HCl-Lösung ($f = 0.1831$) versetzt. Die Reaktion führt dabei nach kurzer Zeit bereits zur Abscheidung eines weißen Festkörpers. Nach Beendigung der HCl-Zugabe saugt man den Kolbeninhalt sofort durch eine mit festem CO₂ gekühlte G₄-Fritte ab und trocknet den Rückstand im Ölvakuum.

Farblose Substanz; Fp. Die Verbindung wird bei etwa $294^{\circ}C$ teilweise flüssig, erstarrt dann aber wieder, um bis $360^{\circ}C$ nicht zu schmelzen; Ausbeute 385.1 mg $\hat{=}$ 86,6% der Theorie.

Löslichkeit: Unlöslich in allen brauchbaren Lösungsmitteln. In HCONMe₂ löst sich die Verbindung zwar gut, kann aber daraus nicht mehr unzersetzt zurückgewonnen werden.

Analyse: (PhBNHNH)₂ · 2 HCl

	B	N	Cl
ber.	7.0	18.14	22.96
gef.	6.4	18.56	21.0

B: E = 74.7 mg V = 4.42 ml 0.1n NaOH

N: E = 80,5 mg V = 21.33 ml 0.1n KBrO₃

Cl: E = 86,1 mg V = 5.1 ml 0.1n AgNO₃

Versuch 53: Umsetzung von $(\text{PhBNHNH})_2$ mit überschüssigem HCl-Gas (0°C)

In einem Schlenkrohr wird bei 0°C über 417.3 mg ($\hat{=}$ 1.77 mMol) feinpulverisiertes $(\text{PhBNHNH})_2$ unter gelegentlichem Umschütteln scharf getrocknetes HCl-Gas geleitet. Die vorgelegte Substanz lagert dabei, wie die in Abständen von 30 Min. durchgeführten Wägungen zeigen, ohne sich äußerlich zu verändern ständig Chlorwasserstoff an. Nach 4 Stdn. ist die Reaktion beendet.

Gewichtszunahme 139 mg $\hat{=}$ 3.81 mMol HCl, das entspricht 2.15 Mol HCl pro Mol Ausgangsverbindung. Fp.: Analoges Verhalten wie bei der Substanz aus Versuch 52.

Löslichkeit: Siehe Versuch 52.

Analyse: $(\text{PhBNHNH})_2 \cdot 2 \text{HCl}$

	B	N	Cl	
ber.	7.0	18.14	22.96	B: E = 73.1 mg V = 4.63 ml 0.1n NaOH
gef.	6.85	17.30	22.21	N(alk.abdest.): E = 99.4 mg V = 6.14 ml 0.1n HCl
				Cl: E = 64.8 mg V = 4.06 ml 0.1n AgNO_3

Versuch 54: Umsetzung von $(\text{PhBNHNH})_2$ mit ätherischer HCl im Molverh. 1:4 (-50°C)

Die Lösung von 363.3 mg ($\hat{=}$ 1.54 mMol) $(\text{PhBNHNH})_2$ in 40 ml Chloroform wird bei -50°C unter kräftigem Rühren mit 40 ml ($\hat{=}$ 6.16 mMol) einer ätherischen HCl-Lösung ($f = 0.1540$) langsam zur Reaktion gebracht, wobei es wie bei Versuch 52 sofort zur Abscheidung eines weißen Festkörpers kommt. Nach dem Zutropfen saugt man dann durch eine mit festem CO_2 gekühlte G_4 -Fritte ab und trocknet im Vakuum. Im Filtrat läßt sich noch unumgesetzte HCl nachweisen.

Analyse: 1) $(\text{PhBNHNH})_2 \cdot 2 \text{HCl}$ 2) $(\text{PhBNHNH})_2 \cdot 3 \text{HCl}$ 3) $(\text{PhBNHNH})_2 \cdot 4 \text{HCl}$

	B	N	Cl	Ausw.	
ber ₁	7.0	18.14	22.96	475.6 mg	B: E = 77.0 mg V = 3.58 ml 0.1n NaOH
ber ₂	6.26	16.23	30.80	531.7 "	N: E = 78.8 mg V = 21.91 ml 0.1n KBrO_3
ber ₃	5.66	14.68	37.15	587.9 "	Cl: E = 61.4 mg V = 5.45 ml 0.1n AgNO_3
gef.	5.03	19.47	31.47	376.2 "	

Ergebnis: $(\text{PhBNHNH})_2$ vermag in Lösung HCl selbst bei -50°C nicht über das Molverhältnis von 1:2 hinaus anzulagern; das Diaddukt wird dabei durch die überschüssige Säure teilweise in ein Hydrazinhydrochloridgemisch und PhBCl_2 gespalten.

Versuch 55: Umsetzung von $(\text{PhBNHNMe})_2$ mit ätherischer HCl-Lösung im Molverh. 1:2 (-60°C)

Zu der gut gerührten Lösung von 1.469 g ($\hat{=}$ 5.57 mMol) $(\text{PhBNHNMe})_2$ in 20 ml Äther tropft man bei -60°C langsam 48.9 ml ($\hat{=}$ 11.14 mMol) einer ätherischen HCl-Lösung ($f = 0.2278$). Der abgeschiedene weiße Festkörper wird durch eine mit festem CO_2 gekühlte G_4 -Fritte vom Lösungsmittel getrennt und im Ölvakuum getrocknet.

Farbloser Festkörper; Fp.: ab 140°C (unter Verfärbung); Ausbeute 1.8 g $\hat{=}$ 95.9% d.Th.

Löslichkeit: Siehe Versuch 52.

Analyse: $(\text{PhBNHNMe})_2 \cdot 2 \text{HCl}$

	B	N	Cl
ber.	6.42	16.63	21.05
gef.	6.26	16.38	20.93

B: E = 81.2 mg V = 4.7 ml 0.1n NaOH

N(alkal.abdst.): E = 72.0 mg V = 4.21 ml 0.1n HCl

Cl: E = 79.3 mg V = 4.68 ml 0.1n AgNO_3

Versuch 56: Umsetzung von $(\text{PhBNMeNMe})_2$ mit ätherischer HCl-Lösung im Molverh. 1:2

966.2 mg ($\hat{=}$ 3.31 mMol) $(\text{PhBNMeNMe})_2$ werden in 20 ml Äther gelöst, das ganze kräftig gerührt und bei Zimmertemperatur mit 37.4 ml ($\hat{=}$ 6.62 mMol) einer ätherischen HCl-Lösung ($f = 0.1770$) nicht zu rasch versetzt. Nach kurzer Zeit scheidet sich bereits ein weißer Festkörper ab. Anschließend rührt man das Gemisch noch 30 Min. und frittet dann ab.

Farblose Substanz; Fp. = $128-130^\circ\text{C}$ (Verfärbung nach schwarz); Ausbeute 1.14 g $\hat{=}$ 94.4% der Theorie.

Löslichkeit: Siehe Versuch 52

Analyse: $(\text{PhBNMeNMe})_2 \cdot 2 \text{HCl}$

	B	N	Cl
ber.	5.93	15.35	19.43
gef.	5.78	15.35	19.43

B: E = 68.8 mg V = 3.68 ml 0.1n NaOH

Cl: E = 30.3 mg V = 1.66 ml 0.1n AgNO_3

N: Die hydrolysierte Verbindung zeigt gegen Methylrot als Indikator bereits Mischfarbe; mit einem Tropfen 0.1n HCl Umschlag nach rot, so daß sich der N-Wert direkt aus der Cl-Analyse ergibt.

Versuch 57: Umsetzung von $(\text{PhBNMeNMe})_2$ mit ätherischer HCl-Lösung im Molverh. 1:1 (0°C)

Analog Versuch 56 tropft man bei 0°C 8.49 ml ($\hat{=}$ 1.37 mMol) einer ätherischen HCl-

Lösung ($f = 0,1614$) zu der kräftig gerührten Lösung von 400 mg ($\hat{=}$ 1.37 mMol) $(\text{PhBNMeNMe})_2$ in 20 ml Äther. Der gebildete Niederschlag wird anschließend abgefrittet und getrocknet. Aus dem stark eingeeengten Filtrat läßt sich durch Zugabe von Petroläther ein Teil der Ausgangssubstanz wieder zurückgewinnen. (Der Mischschmelzpunkt mit $(\text{PhBNMeNMe})_2$ ergab keine Depression.)

Analyse: $(\text{PhBNMeNMe})_2 \cdot 2 \text{ HCl}$

Fp. = 128–130°C (Verfärbung nach schwarz); Fp._{gef.}: ab 126°C (unter Schwarzfärbung); Ausbeute 219.6 mg $\hat{=}$ 87.9% der Theorie, bezogen auf HCl.

	B	N	Cl	
ber.	5.93	15.35	19.43	B: E = 44.0 mg V = 2.40 ml 0.1n NaOH
gef.	5.90	15.06	20.05	N(alk.abdest.): E = 51.9 mg V = 2.79 ml 0.1n HCl
				Cl: E = 32.0 mg V = 1.81 ml 0.1n AgNO ₃

Ergebnis: Ätherische HCl reagiert mit der Ringverbindung nur im Molverhältnis 2:1 ab.

Versuch 58: Umsetzung von $(\text{PhBNMeNMe})_2$ mit äther. HCl-Lösung
im Molverh. 1:4

581.1 mg ($\hat{=}$ 1.99 mMol) $(\text{PhBNMeNMe})_2$, in 15 ml Äther gelöst, bringt man unter kräftigem Rühren bei Zimmertemperatur mit 44.5 ml ($\hat{=}$ 7.96 mMol) einer ätherischen HCl-Lösung ($f = 0,1789$) zur Reaktion. Die weiße bereits nach kurzer Zeit ausfallende Festsubstanz wird anschließend abgefrittet und im Vakuum getrocknet. Das Filtrat enthält noch unumgesetzte HCl.

Analyse: 1) $(\text{PhBNMeNMe})_2 \cdot 2 \text{ HCl}$ [zum Vergleich 2) $(\text{PhBNMeNMe})_2 \cdot 3 \text{ HCl}$
3) $(\text{PhBNMeNMe})_2 \cdot 4 \text{ HCl}$]

Fp. = 128–130°C (unter Schwarzfärbung); Fp._{gef.} = 148°C (unter Zersetzung).

	B	N	Cl	Ausw.	
ber ₁	5.93	15.35	19.43	726.2 mg	B: E = 52.6 mg V = 1.6 ml 0.1n NaOH
ber ₂	5.39	13.96	26.50	798.8 "	Cl: E = 79.3 mg V = 6.35 ml 0.1n AgNO ₃
ber ₃	4.94	12.80	32.39	871.3 "	N(Rücktitration überschüssiger HCl):
gef.	3.29	16.05	28.39	584.3 "	E = 78.9 mg V = 1.8 ml 0.1n NaOH

Ergebnis: $(\text{PhBNMeNMe})_2$ vermag HCl bei 0°C in ätherischer Lösung über das Molverhältnis von 1:2 hinaus nicht mehr anzulagern; durch die überschüssige Säure wird das Diaddukt bereits merklich unter teilweiser Ringspaltung zersetzt.

Versuch 59: Umsetzung von $(\text{PhBNMeNMe})_2$ mit äther. HCl-Lösung
im Molverh. 1:4 (-60°C)

462.2 mg ($\hat{=}$ 1.58 mMol) $(\text{PhBNMeNMe})_2$, in 15 ml Äther gelöst, werden mit 35.4 ml ($\hat{=}$ 6.33 mMol) einer ätherischen HCl-Lösung ($f = 0.1789$) bei -60°C umgesetzt. Anschließend frittet man den farblosen Niederschlag durch eine mit festem CO_2 gekühlte G_4 -Fritte ab und trocknet im Ölvakuum. Im Filtrat kann noch unumgesetztes HCl nachgewiesen werden.

Analyse: $(\text{PhBNMeNMe})_2 \cdot 2 \text{HCl}$ (weitere Vergleichswerte siehe Versuch 58).

Fp. = $128-130^\circ\text{C}$ (Verfärbung nach schwarz); Fp._{gef} = 116°C ; Auswaage 539.9 mg (umgerechnet auf Versuch 58: 678.8 mg).

	B	N	Cl
ber.	5.93	15.35	19.43
gef.	3.59	15.88	26.28

B: E = 77.4 mg V = 2.57 ml 0.1n NaOH

Cl: E = 78.5 mg V = 5.82 ml 0.1n AgNO_3

N(Rücktitration überschüssiger HCl):

E = 80.2 mg V = 1.4 ml 0.1n NaOH.

Atomverhältnis: B : N : Cl = 1.0 : 3.4 : 2.2

Ergebnis: Auch bei -60°C läßt sich nur das Diaddukt fassen; überschüssige HCl wirkt selbst bei tiefen Temperaturen unter teilweiser Ringspaltung auf das "Salz" ein.

Versuch 60: Umsetzung von $(\text{PhBNMeNMe})_2 \cdot 2 \text{HCl}$ mit $\text{N}\ddot{\text{A}}\text{t}_3$ im Molverh. 1:2

Die Lösung von 291.9 mg ($\hat{=}$ 0.8 mMol) $(\text{PhBNMeNMe})_2 \cdot 2 \text{HCl}$ in 2 ml HCONMe_2 wird bei Zimmertemperatur unter kräftigem Rühren mit 161.9 mg $\hat{=}$ 0.22 ml ($\hat{=}$ 1.6 mMol) $\text{N}\ddot{\text{A}}\text{t}_3$ versetzt. Wenig später bildet sich bereits ein weißer Niederschlag. Nach 15 Min. gibt man 10 ml Äther zu, rührt das Gemisch noch 15 Min., frittet dann ab, wäscht mit Äther nach und trocknet schließlich im Vakuum.

Analyse: $\text{N}\ddot{\text{A}}\text{t}_3 \cdot \text{HCl}$

Fp._{Lit} = 254°C ; Fp._{gef} = 256°C ; Auswaage 198.7 mg $\hat{=}$ 90.2% der Theorie.

Das Filtrat wird unter vermindertem Druck zur Trockne gebracht und der Rückstand wie bei Versuch 30 beschrieben, aus wenig heißem Petroläther umkristallisiert. Sowohl Schmelzpunkt als auch Mischschmelzpunkt (keine Depression) beweisen die Identität der Substanz mit $(\text{PhBNMeNMe})_2$.

Versuch 61: Umsetzung von $(\text{MeBNMeNMe})_2$ mit äther. HCl-Lösung im Molverh. 1:2

Zu 647.5 mg $\hat{=}$ 0.73 ml ($\hat{=}$ 3.86 mMol) $(\text{MeBNMeNMe})_2$, mit 10 ml Äther vermischt, tropft man bei Zimmertemperatur unter kräftigem Rühren langsam 43.0 ml ($\hat{=}$ 7.72 mMol) einer ätherischen HCl-Lösung ($f = 0.1795$). Nach kurzer Zeit scheidet sich ein weißer Niederschlag aus. Anschließend wird noch 30 Min. gerührt, abgefrittet, mit Äther nachgewaschen und getrocknet.

Farblose Substanz; Fp. = 93°C (Braunfärbung unter Gasentwicklung); Ausbeute 870.3 mg $\hat{=}$ 93.6% der Theorie.

Löslichkeit: Siehe Versuch 52.

Analyse: $(\text{MeBNMeNMe})_2 \cdot 2 \text{ HCl}$

	B	N	Cl
ber.	8.98	23.27	29.45
gef.	8.72	22.88	29.74

B: E = 77.9 mg V = 6.28 ml 0.1n NaOH

N(alkal.abdest.): E = 113.6 mg V = 9.28 ml 0.1n HCl

Cl: E = 112.3 mg V = 9.42 ml 0.1n AgNO_3

Versuch 62: Umsetzung von $(\text{MeBNMeNMe})_2$ mit äther. HCl-Lösung

im Molverh. 1:4 (-70°C)

355.8 mg $\hat{=}$ 0.4 ml ($\hat{=}$ 2.12 mMol) $(\text{MeBNMeNMe})_2$ werden, in 10 ml Äther gelöst, bei -70°C unter kräftigem Rühren langsam mit 39.2 ml ($\hat{=}$ 8.48 mMol) einer ätherischen HCl-Lösung ($f = 0.2162$) umgesetzt. Den weißen Niederschlag trennt man anschließend durch eine mit festem CO_2 gekühlte G_4 -Fritte von der Lösung ab und trocknet im Vakuum. Das Filtrat enthält noch unumgesetzte HCl.

Farblose Substanz; Fp. = ab 95°C (Braunfärbung unter Gasentwicklung);

Ausbeute 579.2 mg $\hat{=}$ 98.6% der Theorie, bezogen auf $(\text{MeBNMeNMe})_2$.

Löslichkeit: Siehe Versuch 52.

Analyse: $(\text{MeBNMeNMe})_2 \cdot 3 \text{ HCl}$

	B	N	Cl
ber.	7.8	20.21	38.36
gef.	7.6	20.17	37.84

B: E = 115.3 mg V = 8.11 ml 0.1n NaOH

N(alkal.abdest.): E = 92.2 mg V = 6.64 ml 0.1n HCl

Cl: E = 69.8 mg V = 7.45 ml 0.1n AgNO_3

Ergebnis: $(\text{MeBNMeNMe})_2$ lagert bei -70°C in Lösung maximal 3 Mol HCl an.

Versuch 63: Umsetzung von $(\text{HBNMeNMe})_4$ mit äther. HCl -Lösung

im Molverh. 1:4

Zu der gut gerührten Lösung von 683,7 mg ($\hat{=}$ 2.44 mMol) $(\text{HBNMeNMe})_4$ in 30 ml Äther tropft man bei Zimmertemperatur langsam 54.24 ml ($\hat{=}$ 9.78 mMol) einer ätherischen HCl -Lösung ($f = 0.1803$). Nach kurzer Zeit fällt ein farbloser Niederschlag ohne Gasentwicklung aus. Nach Beendigung der Umsetzung frittet man ab, wäscht mit Äther nach und trocknet. Im Filtrat läßt sich noch unumgesetzte HCl nachweisen. Farblose Verbindung; Fp. = ab 86°C (Zersetzung unter Gasentwicklung); Ausbeute 837.9 mg $\hat{=}$ 97.2% der Theorie, bezogen auf die Käfigverbindung.

Löslichkeit: Siehe Versuch 52.

Analyse: $(\text{HBNMeNMe})_4 \cdot 2 \text{HCl}$

	B	N	Cl
ber.	12.27	31.79	20.11
gef.	11.18	29.34	18.12

B: E = 56.1 mg V = 5.8 ml 0.1n NaOH

Cl: E = 72.6 mg V = 3.71 ml 0.1n AgNO_3

N: E = 67.4 mg V = 3.62 + 3.44 (aus Cl-Wert)
= 7.06 ml 0.1n HCl .

Ergebnis: $(\text{HBNMeNMe})_4$ addiert aus einem Überschuß an ätherischer HCl bei Zimmertemperatur 2 Mol HCl .

Versuch 64: Umsetzung von $(\text{HBNMeNMe})_4$ mit äther. HCl -Lösung

im Molverh. 1:4 (-60°C)

344.8 mg ($\hat{=}$ 1.23 mMol) $(\text{HBNMeNMe})_4$ werden, in 20 ml Äther gelöst und mit 27.4 ml ($\hat{=}$ 4.94 mMol) einer ätherischen HCl -Lösung ($f = 0.1803$) bei -60°C umgesetzt, die weiße Fällung anschließend abgefrittet und getrocknet. Im Filtrat findet man noch HCl . Farblose Substanz; Fp. = ab 86°C (unter Zersetzung); Ausbeute 400 mg $\hat{=}$ 92% der Theorie. Löslichkeit: Siehe Versuch 52.

Analyse: $(\text{HBNMeNMe})_4 \cdot 2 \text{HCl}$

	B	N	Cl	C	H
ber.	12.27	31.79	20.11	27.26	8.58
gef.	12.03	31.04	19.05	27.01	8.85

B: E = 33.7 mg V = 3.75 ml 0.1n NaOH

Cl: E = 43.0 mg V = 2.31 ml 0.1n AgNO_3

N: E = 49.0 mg V = 2.8 + 2.63 (aus dem Cl-Wert berechnet) = 5.43 ml 0.1n HCl .

Ergebnis: Die ätherische Lösung der Käfigverbindung reagiert mit überschüssiger HCl auch bei -60°C nur zum Diaddukt ab; auf Grund der tieferen Arbeitstemperatur erhält man dabei erwartungsgemäß ein reineres Endprodukt.

Versuch 65: Umsetzung von $(\text{PhBNMeNMe})_2$ mit $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2$ im Molverh. 1:1

Ein Gemisch aus 5.106 g ($\hat{=}$ 17.49 mMol) $(\text{PhBNMeNMe})_2$ und 1.73 g ($\hat{=}$ 2.12 ml ($\hat{=}$ 17.49 mMol) Cyclohexylamin wird an einer Kolonne, die mit einer auf -70°C gekühlten Falle verbunden ist, zunächst 45 Min. auf $90-95^{\circ}\text{C}$ erhitzt; nach 20 Min. ist der heterogene Kolbeninhalt zu einer klaren Flüssigkeit geschmolzen. Anschließend vermindert man den Druck bei gleichbleibender Temperatur innerhalb von 2 Stdn. 30 Min. auf 50 Torr, so daß das im Gleichgewicht befindliche Dimethylhydrazin langsam in die Falle überkondensiert. Das Reaktionsprodukt — es erstarrt in der Kälte zu einer glasigen Masse — kann direkt aus heißem Petroläther umkristallisiert werden. Im Filtrat sind nur noch gelbliche und zum Teil schmierige Rückstände gelöst.

Farblose Kristalle; Fp. = $98-102^{\circ}\text{C}$; Ausbeute 2.9 g $\hat{=}$ 50.1% der Theorie.

MeNHNHMe: Nach 3 Stdn. 15 Min. 818.8 mg Kondensat $\hat{=}$ 77.91% der Theorie. Zur Identifizierung wurde ein kleiner Teil der Substanz mit ätherischer HCl in das Dihydrochlorid überführt: Fp._{Lit} = $165-167^{\circ}\text{C}$; Fp_{gef} = $164-166^{\circ}\text{C}$.

Löslichkeit: Gut löslich in Benzol, CCl_4 und heißem Petroläther; schwerlöslich in kaltem Petroläther.

Analyse: $(\text{PhBNMe})_2\text{NC}_6\text{H}_{11}$

	M.G.	B	N	C	H
ber.	331.1	6.53	12.69	72.56	8.22
gef.	333.6	6.50	12.55	72.51	8.25

M.G.: $E_1 = 61.5 \text{ mg} \angle T = 0.044 \text{ (Benzol)} \hat{=}$ 324.5

$E_2 = 88.6 \text{ mg} \angle T = 0.060 \text{ " } \hat{=}$ 342.8

B: E = 108.4 mg V = 6.52 ml 0.1n NaOH

N: E = 90.9 mg V = 5.43 ml 0.1n HCl.

Versuch 66 Pyrrolyse von $(\text{HBNNHNH})_x$ im Hochvakuum

177.8 mg ($\hat{=}$ 2.12 mMol) $(\text{HBNNHNH})_x$ werden im Hochvakuum innerhalb von 3 Stdn. bis auf 250°C trocken erhitzt. Ab 110°C eliminiert die beigefarbene Substanz dabei ohne zu schmelzen langsam ein nichtkondensierendes und nicht brennbares Gas; bei 220°C ist die Reaktion, durch die sich der Kolbeninhalt über rosa ($\sim 150^{\circ}\text{C}$) nach grau verfärbt,

beendet. Das Gasvolumen wird im Töplerteil der H.V.-Anlage bestimmt.

Entwickelte Gasmenge: 2.105 mMol, das entspricht 0.99 Mol Gas pro Mol $(\text{HBNHNH})_x$

Da das Gewicht der Festsubstanz durch die Reaktion um 56.9 mg abgenommen hatte, ergibt sich für das Gas ein Molekulargewicht von 27.03; die Pyrrolyse führt also zur Abspaltung von einem Mol N_2 .

Der Rückstand besteht aus einem grauen Pulver, das mit protonenaktiven Lösungsmitteln langsam H_2 -Gas entwickelt; Fp.: Die Verbindung schmilzt nicht bis 360°C .

Löslichkeit: Unlöslich in allen brauchbaren Lösungsmitteln.

Analyse: 1) $(\text{H}_2\text{BNHNHBH}_2)_x$ 2) Zum Vergleich $(\text{HBNHNH})_x$

	B	N	H _{Akt.}
ber ₁	38.83	50.31	7.24
ber ₂	25.83	66.94	2.41
gef.	35.30	49.8	8.47

B: E = 49.1 mg V = 16.03 ml 0.1n NaOH

N: Verbrennungsanalytisch.

H_{Akt.}: E = 146.3 mg ($\hat{=}$ 2.63 mMol). Nach 15stündiger Einwirkung von methanolischer HCl wur-

den 12.31 mMol H_2 ($\hat{=}$ 8.47% aktiver H) gemessen (Theorie = 10.51 mMol H_2).

VI. Versuche zu Kapitel IV

Versuch 67: Umsetzung von $(\text{PhBNMe}_2)_2\text{NH}$ mit N_2H_4 im Molverh. 1:1

Ein Gemisch aus 4.07 g ($\hat{=}$ 14.59 mMol) $(\text{PhBNMe}_2)_2\text{NH}$, 15 ml Benzol und 467.5 mg $\hat{=}$ 0.46 ml ($\sim$ 0.5 ml) (= 14.59 mMol) N_2H_4 wird am Ölbad zunächst 30 Min. lang auf 50°C erhitzt. Bei 30°C setzt die Me_2NH -Gasentwicklung unter gleichzeitiger Abscheidung eines mikrokristallinen Niederschlags ein. Anschließend kocht man die Mischung noch 1 Stde. unter Rückfluß, läßt dann abkühlen, frittet ab, wäscht mit Petroläther nach und trocknet im Ölvakuum.

Farblose, feine Nadeln; Fp. = ab 218°C (unter Gasentwicklung); Ausbeute 2.5 g $\hat{=}$ 77.59% der Theorie.

Amin: Nach 1 Stde. 30 Min. $\sim$ 1 ml Kondensat (16.14 ml 1n HCl) $\hat{=}$ 55.3% der Theorie.

Löslichkeit: Die Substanz löst sich nur in siedendem HCBBr_3 und heißem Nitrobenzol, wird aber dabei teilweise zersetzt.

Analyse: $(\text{PhBNH})_2\text{NH}$

	B	N	C	H
ber.	9.79	19.02	65.25	5.93
gef.	9.48	18.73	64.02	5.25

B: E = 76.4 mg V = 6.70 ml 0.1n NaOH

C/H/N: Verbrennungsanalytisch.

Atomverhältnis:

	B	N	C	H
ber.	2	3	12	13
gef.	2	3.05	12.16	11.88

Versuch 68: Umsetzung von $(\text{PhBNMe}_2)_2\text{NH}$ mit MeNHNH_2 im Molverh. 1:1

5 g $\hat{=}$ 5.26 ml ($\hat{=}$ 17.92 mMol) $(\text{PhBNMe}_2)_2\text{NH}$ werden mit 825.7 mg $\hat{=}$ 0.94 ml ($\hat{=}$ 17.92 mMol) MeNHNH_2 und 10 ml Benzol 6 Stdn. bei etwa 80°C unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen engt man die Lösung ein und versetzt mit 25 ml Petroläther, wobei sich das Reaktionsprodukt in großen, weißen Kristallen abzuscheiden beginnt. Zur Reinigung wird aus Benzol-Petroläther umkristallisiert. Im Filtrat sind nur noch schmierige Rückstände gelöst.

Farblose Kristalle; Fp. = 69.5-70°C; Ausbeute 2.8 g $\hat{=}$ 66.51% der Theorie.

Löslichkeit: Löslich in Benzol, Chloroform; unlöslich in Petroläther.

Analyse: $[(\text{PhB})_2\text{NHNMe}] \text{NH}$

	M.G.	B	N	C	H	M.G.: E = 158.0 mg Δ T = 0.160 (Benzol)
ber.	234.9	9.20	17.89	66.47	6.44	B: E = 116.3 mg V = 9.85 ml 0.1n NaOH
gef.	229.3	9.16	17.71	66.93	6.42	N: E = 129.3 mg V = 10.90 ml 0.1n HCl.

Versuch 69: Umsetzung von $(\text{PhBNMe}_2)_2\text{NH}$ und MeNHNHMe im Molverh. 1:1

Ein Gemisch aus 17.76 g $\hat{=}$ 18.69 ml ($\hat{=}$ 63.66 mMol) $(\text{PhBNMe}_2)_2\text{NH}$, 40 ml Äther und 3.83 g $\hat{=}$ 4.62 ml ($\hat{=}$ 63.66 mMol) MeNHNHMe kocht man 12 Stdn. lang unter Rückfluß; ein Teil des Reaktionsprodukts fällt bereits nach 1-2 Stdn. in großen weißen Kristallen aus. Anschließend wird der Kolbeninhalt im Vakuum zur Trockne gebracht und aus Benzol-Petroläther umkristallisiert. Das Filtrat enthält nur mehr geringe Mengen der stark unreinigten Substanz.

Farblose Kristalle; Fp. = 106-108°C; Ausbeute 12.64 g $\hat{=}$ 79.8% der Theorie

Löslichkeit: Gut löslich in THF und heißem Benzol, schwerlöslich in Äther und Petroläther.

Analyse: $(\text{PhBNMe}_2)_2\text{NH}$

	M.G.	B	N	M.G.: E = 74.8 mg Δ T = 0.072 (Benzol)
ber.	248.9	8.69	16.88	B: E = 91.3 mg V = 7.27 ml 0.1n NaOH
gef.	241.2	8.61	16.76	N: Verbrennungsanalytisch.

Versuch 70: Umsetzung von $\text{PhB}(\text{NMe}_2)_2$ mit MeNHNHMe und H_2O im Molverh. 2:1:1

18,65 g $\hat{=}$ 19,85 ml ($\hat{=}$ 105,9 mMol) $\text{PhB}(\text{NMe}_2)_2$ werden, in 25 ml Petroläther gelöst, mit einem Gemisch aus 3,18 g $\hat{=}$ 3,85 ml ($\hat{=}$ 52,95 mMol) MeNHNHMe und 0,95 g $\hat{=}$ 0,95 ml ($\hat{=}$ 52,95 mMol) H_2O versetzt. Durch die bereits nach kurzer Zeit stürmisch einsetzende Me_2NH -Gasentwicklung schäumt der Kolbeninhalt unter schwacher Erwärmung für mehrere Sekunden kräftig auf. Nun hält man die Lösung noch 19 Stdn. bei einer Badtemperatur von etwa 80°C unter Rückfluß, läßt dann abkühlen, frittet von dem in großen weißen Kristallen ausgefallenen Reaktionsprodukt ab und kristallisiert direkt aus 40 ml heißem Petroläther um.

Große farblose Kristalle; Fp. = 77-81°C; Ausbeute 12,0 g $\hat{=}$ 90,68% der Theorie.

Amin: Nach 6 Stdn. 10 ml Kondensat (1 ml $\hat{=}$ 12,18 ml 1n HCl) $\hat{=}$ 57,5%

" weiteren 9 Stdn. (18,8 ml 1n HCl) $\hat{=}$ 8,9%

" weiteren 4 Stdn. (7,54 ml 1n HCl) $\hat{=}$ 3,56%.

" insgesamt 19 Stdn. 69,95% der Theorie.

Löslichkeit: Sehr gut löslich in Benzol, CCl_4 , HCCl_3 , heißem Petroläther; schlecht löslich in kaltem Petroläther.

Analyse: $(\text{PhBNMe})_2\text{O}$

	M.G.	B	N	C	H
ber.	249.9	8.65	11.21	67.28	6.45
gef.	257.1	8.57	11.14	67.39	6.43

M.G.: $E_1 = 237.0 \text{ mg } \Delta T = 0,214$ (Benzol) $\hat{=}$ 257,1

$E_2 = 203.8 \text{ mg } \Delta T = 0,185$ " $\hat{=}$ 257,1

B: E = 140.0 mg V = 11.1 ml 0.1n NaOH

N: E = 244.6 mg V = 9.73 ml 0.1n HCl

Versuch 71: Umsetzung von $\text{PhB}(\text{NMe}_2)_2$ mit PhCONHNH_2 im Molverh. 1:1

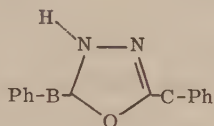
Ein Gemisch aus 2,13 g ($\hat{=}$ 15,62 mMol) PhCONHNH_2 und 2,75 g $\hat{=}$ 2,93 ml ($\hat{=}$ 15,62 mMol) $\text{PhB}(\text{NMe}_2)_2$ wird ohne Lösungsmittel im Ölbad zunächst 30 Min. auf 130°C erhitzt, der heterogene Kolbeninhalt schmilzt dabei zu einer klaren Flüssigkeit und eliminiert gleichzeitig Me_2NH . Anschließend erhöht man die Temperatur noch für 15 Min. auf 250°C, läßt dann abkühlen, zieht das restliche, stark anhaftende Amin im Ölvakuum ab und kristallisiert aus kochendem Benzol um. Durch Einengen des Filtrats kann noch eine zweite Fraktion des Reaktionsprodukts isoliert werden.

Farblose, verfilzte Nadeln; Fp. = 149-150.5°C; Ausbeute 2.94 g = 84.7% der Theorie.

Amin: Nach 45 Min. 10.47 ml 1n HCl = 33.52% der Theorie.

Löslichkeit: Gut löslich in Äther, heißem Benzol, mäßig in kaltem Benzol; unlöslich in Petroläther.

Analyse:



	M.G	B	N	C	H
ber.	222.1	4.87	12.62	70.31	4.99
gef.	208.5	4.86	12.42	70.6	5.03

M.G.: $E_1 = 77.9 \text{ mg } \Delta T = 0.0875 \text{ (Benzol)} \hat{=} 206.7$

$E_2 = 71.6 \text{ mg } \Delta T = 0.079 \quad " \quad \hat{=} 210.4$

B: E = 85.5 mg V = 3.84 ml 0.1n NaOH

C/H/N: Verbrennungsanalytisch

Versuch 72: Umsetzung von $\text{PhB(NMe}_2)_2$ mit MeCONHNH_2 im Molverh. 1:1

4.4 g ($\hat{=} 59.4 \text{ mMol}$) MeCONHNH_2 werden am Ölbad mit 10.46 g ($\hat{=} 11.12 \text{ ml } (\hat{=} 59.39 \text{ mMol})$ $\text{PhB(NMe}_2)_2$ zunächst auf 40°C erhitzt. Nach dem Abklingen der stürmischen, bereits bei Zimmertemperatur einsetzenden Me_2NH -Gaseliminierung (15 Min.), die kurze Zeit später zur Abscheidung eines weißen Niederschlags führt, erhöht man die Badtemperatur noch 1 Stde. 45 Min. auf maximal 80°C (darüber tritt eine starke Zersetzung des Gemischs unter Verfärbung ein!). Der in der Kälte weitgehend erstarrte Kolbeninhalt wird anschließend im Vakuum vom restlichen Amin befreit und aus Benzol-Petroläther umkristallisiert.

Farblose Nadeln; Fp. = 143-155°C; Ausbeute 8.66 g

Amin: Nach 2 Stdn. 7 ml Kondensat (1 ml $\hat{=} 14.52 \text{ ml 1n HCl}$) $\hat{=} 85.57\%$ der Theorie.

Löslichkeit: Gut löslich in heißem Benzol und Dioxan; unlöslich in Petroläther

Analyse: $(\text{PhBNHNCOMe})_2$

$M.G_{\text{ber}} = 319.97. \quad M.G_{\text{gef}} = 281.3. \quad E = 82.4 \text{ mg } \Delta T = 0.068 \text{ (Benzol)}$

$B_{\text{ber}} = 6.76. \quad B_{\text{gef}} = 5.95. \quad E = 91.7 \text{ mg } V = 5.05 \text{ ml 0.1n NaOH.}$

Ergebnis: Ein dem Versuch 71 analoges Fünfringderivat ist, dem gefundenen Molekulargewicht nach, durch Umaminierung nicht zugänglich. Weitere Untersuchungen an dem Reaktionsprodukt, für das die Struktur $(\text{PhBNHNCOMe})_2$ vorgeschlagen wird, unterblieben.

Versuch 73: Umsetzung von $\text{MeB}(\text{NMe}_2)_2$ mit PhCONHNH_2 im Molverh. 1 : 1

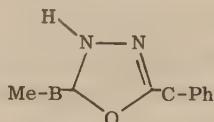
Ein Gemisch aus 12.49 g ($\hat{=}$ 91.76 mMol) PhCONHNH_2 und 10.46 g $\hat{=}$ 13.07 ml ($\hat{=}$ 91.76 mMol) $\text{MeB}(\text{NMe}_2)_2$ wird, um eine Zersetzung zu gelben Schmierern zu vermeiden, mit einem Ölbad insgesamt 1 Stde. 30 Min. bis auf maximal 80°C erhitzt. Bei 45°C setzt eine kräftige Me_2NH -Gasentwicklung, mit der die feste Phase des Benzoylhydrazids allmählich verschwindet, ein. Anschließend unterwirft man den in der Kälte glasigen Kolbeninhalt der Hochvakuumdestillation; das Reaktionsprodukt geht dabei konstant bei 74°C neben wenig Vorlauf als farbloses, in der Vorlage zu langen weißen Nadeln erstarrendes Öl von aromatischem Geruch über. Der Rückstand besteht aus gelben Schmierern.

Farblose Nadeln; Fp. = $47\text{--}49^\circ\text{C}$; Kp. = $74^\circ\text{C}/\text{H.V.}$; Ausbeute 11.35 g $\hat{=}$ 77.3% der Theorie.

Amin: Nach 1 Stde. 30 Min. 7.8 ml Kondensat (1 ml $\hat{=}$ 16.3 ml in HCl) $\hat{=}$ 69.3% der Theorie.

Löslichkeit: Löslich in Äther, Benzol; unlöslich in Petroläther.

Analyse:



	M.G.	B	N	C	H
ber.	159.98	6.76	17.51	60.06	5.67
gef.	163.7	6.73	17.76	59.92	5.86

M.G.: $E_1 = 70.9 \text{ mg } \Delta T = 0.099 \text{ (Benzol)} \hat{=}$ 166.3

$E_2 = 104.1 \text{ mg } \Delta T = 0.150 \quad " \hat{=}$ 161.1

B: E. = 134.9 mg V = 8.4 ml 0.1n NaOH

C/H/N: Verbrennungsanalytisch.

Versuch 74: Umsetzung von $(\text{PhBNHN}=\text{COPh})$ mit äther. HCl-Lösung im Molverh. 1 : 1

Zu der Lösung von 731.7 mg ($\hat{=}$ 3.29 mMol) $(\text{PhBNHN}=\text{COPh})$ in 50 ml Äther tropft man unter kräftigem Rühren bei -60°C langsam 14.4 ml ($\hat{=}$ 3.29 mMol) einer ätherischen HCl-Lösung ($f = 0.2288$). Nach kurzer Zeit scheidet sich ein weißer Festkörper ab. Anschließend wird durch eine G_4 -Fritte von der Lösung abgetrennt und getrocknet.

Farblose Substanz; Fp. = ab 154°C (zu einer trüben Flüssigkeit); Ausbeute 125.9 mg $\hat{=}$ 14.8% der Theorie.

Löslichkeit: Die Verbindung geht nur in Äther und HCCl_3 geringfügig in Lösung; siehe auch Versuch 52.

Analyse: $(\text{PhBNHN}=\text{COPh}) \cdot \text{HCl}$

	B	N	Cl
ber.	4.18	10.84	13.71
gef.	4.16	10.71	13.29

B: E = 52.0 mg V = 2.0 ml 0.1n NaOH

Cl: E = 33.6 mg V = 1.26 ml 0.1n AgNO_3

N: Verbrennungsanalytisch.

Der durch Abziehen des Lösungsmittels aus dem Filtrat erhaltene weiße Rückstand (Auswaage 573 mg; $\text{B}_{\text{gef}} = 4.64$ E = 100.1 mg V = 4.3 ml 0.1n NaOH.

$\text{Cl}_{\text{gef}} = 5.58$ E = 74.9 mg V = 1.18 ml 0.1n AgNO_3) stellt, wie sich mit Hilfe dieser Analysenwerte berechnen läßt, ein mit rund 40% Mono-HCl-Addukt verunreinigtes Ausgangsmaterial dar; die Ausbeute des Reaktionsprodukts steigt dadurch insgesamt auf etwa 42% der Theorie an.

Das Substanzgemisch (durch die Analyseneinwaagen verbleiben noch 398 mg, davon sind 236 mg $\hat{=}$ 1.06 mMol Ausgangsverbindung) wurde sodann in 40 ml Äther gelöst und bei -60°C mit 20 ml ($\hat{=}$ 4.58 mMol) einer ätherischen HCl-Lösung ($f = 0.2288$), wie oben beschrieben, erneut zur Umsetzung gebracht. Die weiße Fällung erwies sich wiederum als $(\text{PhBNHN}=\text{COPh}) \cdot \text{HCl}$.

Fp. = ab 154°C (zu einer trüben Flüssigkeit); Ausbeute 59 mg $\hat{=}$ 13.51% der Theorie, bezogen auf die in 398 mg Gemisch theoretisch enthaltenen 375.2 mg $(\text{PhBNHN}=\text{COPh})$.

$\text{B}_{\text{gef}} = 4.07$ E = 19.4 mg V = 0.73 ml 0.1n NaOH. $\text{Cl}_{\text{gef}} = 13.62$ E = 32.8 mg V = 1.26 ml 0.1n AgNO_3 .

Ergebnis: $(\text{PhBNHN}=\text{COPh})$ addiert in ätherischer Lösung in einer Gleichgewichtsreaktion bei -60°C HCl (Molverh. 1 : 1).

Versuch 75: Umsetzung von $(\text{PhBNMe})_2\text{NH}$ mit LiMe und Ph_2BCl im Molverh. 1 : 1 : 1

Zu der kräftig gerührten Suspension von 3.35 g ($\hat{=}$ 13.46 mMol) $(\text{PhBNMe})_2\text{NH}$ in 75 ml Äther werden bei 0°C langsam 7.26 ml ($\hat{=}$ 13.46 mMol) einer ätherischen LiMe-Lösung (1 ml $\hat{=}$ 18.55 ml 0.1n HCl) getropft. Der Bodenkörper löst sich im Laufe der Reaktion, die ohne Farbeffekte zur Entwicklung von 239 ml (79.3%) Methangas (272 ml, 724 Torr, 23°C) führt, vollkommen auf.

Dann versetzt man den Kolbeninhalt rasch mit 2.7 g $\hat{=}$ 2.27 ml ($\hat{=}$ 13.46 mMol) Ph_2BCl und läßt das Gemisch, aus dem sich bereits nach kurzer Zeit LiCl abscheidet, 3 Std. bei Zimmertemperatur weiterrühren. Anschließend frittet man vom Niederschlag ab, engt das Filtrat bis auf etwa 15 ml ein, gibt 30 ml Petroläther zu und kühlt auf -70°C ; Das Reaktionsprodukt kristallisiert dabei als farbloser Festkörper aus. Zur Reinigung wird 2mal aus 30 ml heißem Petroläther umkristallisiert. Aus dem Filtrat lassen sich nur noch uneinheitliche und zum Teil schmierige Körper isolieren.

Große, farblose Kristalle; Fp. = $122-125^\circ\text{C}$ (unter Gelbfärbung); Ausbeute 2.86 g $\hat{=}$ 51.4% der Theorie, bezogen auf $(\text{PhBNMe})_2\text{NH}$.

LiCl : Auswaage 585.3 mg (Theorie = 570.5 mg). $\text{Cl}_{\text{gef}} = 74.24\%$ (Theorie 83.63)

$\text{E} = 173.1 \text{ mg}$ $\text{V} = 36.25 \text{ ml}$ 0.1n AgNO_3 . Das entspricht, auf reines LiCl umgerechnet, 519.57 mg $\hat{=}$ 91.07% der Theorie, bezogen auf $(\text{PhBNMe})_2\text{NH}$.

Löslichkeit: Löslich in Äther, CCl_4 , Benzol, warmen Petroläther, schlecht in kaltem Petroläther.

Analyse: $(\text{PhBNMe})_2\text{NBPh}_2$

	M.G.	B	N	C	H
ber.	412.9	7.85	10.18	75.62	6.35
gef.	411.0	7.80	10.03	75.38	6.45

M.G.: $\text{E} = 196.5 \text{ mg}$ $\Delta \text{T} = 0.111$ (Benzol)

B: $\text{E} = 159.2 \text{ mg}$ $\text{V} = 11.48 \text{ ml}$ 0.1n NaOH

C/H/N: Verbrennungsanalytisch.

VII. Versuche zu Kapitel V

Versuch 76: Umsetzung von $(\text{PhBNMe})_2\text{NH}$ mit LiMe und HgCl_2 im Molverh. 2:2:1

3.326 g ($\hat{=}$ 13.4 mMol) $(\text{PhBNMe})_2\text{NH}$, in 125 ml Äther gelöst, bringt man mit 6.9 ml ($\hat{=}$ 13.4 mMol) einer ätherischen LiMe -Lösung (1 ml $\hat{=}$ 19.4 ml 0.1n HCl), wie im Versuch 75 beschrieben, bei 0°C zur Umsetzung.

Gasmenge: 256 ml; 721 Torr; 26°C . Das entspricht, auf Normalbedingungen umgerechnet, einem Volumen von 221.8 ml $\hat{=}$ 74.11% der Theorie.

Zu der Reaktionsmischung wird sodann unter kräftigem Rühren bei 0°C langsam eine Lösung von 1.82 g ($\hat{=}$ 6.7 mMol) HgCl_2 in 6 ml THF getropft; nach kurzer Zeit bildet sich bereits ein stark verunreinigter, grau verfärbter LiCl -Niederschlag. Dann läßt

man noch 2 Stdn. rühren, frittet ab und engt das Filtrat weitgehend ein, wobei das Reaktionsprodukt in farblosen Kristallen auszufallen beginnt. Zur vollständigen Abscheidung wird mit 30 ml Petroläther versetzt, abgefrittet und aus Benzol-Petroläther umkristallisiert. Das Filtrat enthält nur mehr nichtkristallisierbare Harze.

Glitzernde, weiße Kristalle; Fp. = ab 154°C (unter Gelbfärbung); Ausbeute 1.87 g $\hat{=}$ 40.1% der Theorie, bezogen auf $(\text{PhBNMe})_2\text{NH}$, bzw. 54.2%, bezogen auf $(\text{PhBNMe})_2\text{NLi}$.

LiCl: Auswaage 2.086 g (Theorie = 566.5 mg). Li und Cl wurden qualitativ nachgewiesen. Der Niederschlag ist durch elementares Hg und größere Mengen an geblichen, mit Äther teilweise extrahierbaren, aber nicht kristallisierbaren, Schmierem verunreinigt.

Löslichkeit: Gut löslich in Benzol, CCl_4 (nach einiger Zeit Zersetzung unter Ausscheidung von elementarem Hg), mäßig in Äther; unlöslich in Petroläther.

Analyse: $[(\text{PhBNMe})_2\text{N}]_2\text{Hg}$

	M.G.	B	N	Hg	C	H
ber.	696.5	6.21	12.07	28.80	48.28	4.63
gef.	678.4	6.16	11.96	29.15	48.15	4.58

M.G.: E = 225 mg $\Delta T = 0.077$ (Benzol)

B: E = 82.6 mg V = 4.7 ml 0.1n NaOH

C/H/N: Verbrennungsanalytisch.

Hg: Qualitativ nachgewiesen; der Wert ergibt sich aus der Differenz zu 100%.

Versuch 77: Umsetzung von $(\text{PhBNMe})_2\text{NH}$ mit LiMe und FeCl_2 im Molverh. 2:2:1

Die analog Versuch 75 aus 4.009 g ($\hat{=}$ 16.11 mMol) $(\text{PhBNMe})_2\text{NH}$ (in 125 ml Äther suspendiert) und 5.88 ml ($\hat{=}$ 16.11 mMol) einer ätherischen LiMe-Lösung (1 ml $\hat{=}$ 2.74 ml in HCl) erhaltene Reaktionsmischung tropft man bei 0°C mäßig schnell zu einer sehr kräftig gerührten Suspension von 975 mg (= 7.69 mMol) wasserfreiem FeCl_2 in 40 ml THF. Der Kolbeninhalt verfärbt sich dabei unter Ausscheidung eines braunen LiCl-Niederschlags bereits nach kurzer Zeit intensiv braunschwarz. Am Ende der Umsetzung wird noch 3 Stdn. bei Zimmertemperatur gerührt und dann abgefrittet. Nun bringt man das Filtrat im Ölvakuum zur Trockne, nimmt mit 20 ml heißem Benzol wieder auf, frittet von wenig dunkelbraunem Rückstand ab und versetzt in der Kälte vorsichtig mit Petroläther, wobei das Reaktionsprodukt in feinen Nadeln auskristallisiert. Zu rasch ausgefällte Präparate zeigen, soweit sie nicht überhaupt als Öl vorliegen, pyrophores Verhalten. Zur Reinigung wird aus Benzol-Petroläther umkristallisiert.

Glitzernd dunkelbraune, mikrokristalline Nadeln; Fp. = 109-111°C; Ausbeute 1.8 g $\hat{=}$ 40,52% der Theorie, bezogen auf (PhBNMe)₂NH.

Gasmenge: 303 ml; 720 Torr; 23°C. Das entspricht, auf Normalbedingungen umgerechnet, einem Volumen von 264.8 ml $\hat{=}$ 73,4% der Theorie.

LiCl: Auswaage 700 mg (Theorie 682.7 mg). Li und Cl wurden qualitativ nachgewiesen; der Niederschlag enthält außerdem noch geringe Mengen brauner, unlöslicher Nebenprodukte.

Löslichkeit: Sehr gut löslich in Benzol, HCCl₃ und THF mit intensiv braunschwarzer Farbe; unlöslich in Petroläther.

Analyse: [(PhBNMe)₂N]₂Fe

	M.G.	B	N	Fe	C	H
ber.	551.7	7.84	15.23	10.12	60.96	5.85
gef.	549.0	7.91	13.04	10.26	60.74	5.98

M.G. E = 113.5 Δ T = 0.048 (Benzol)

B(Flammenphot.): E = 41.7 mg gef. = 3.3 mg B. Da Fe die genaue Messung beeinträchtigt, muß die Eichlösung mit dem prozentualen Fe-Anteil der Verbindung in Form von FeSO₄ versetzt werden.

Fe: E = 69.7 mg V = 1.28 ml 0.1n K₂Cr₂O₇

N: Verbrennungsanalytisch; die zu niedrig gefundenen Werte scheinen substanzbedingt zu sein.

Die Verbindung zeichnet sich durch erstaunliche Luftstabilität aus; sie wird selbst von kochender konzentrierter KOH nur sehr langsam, durch konzentrierte Säuren aber verhältnismäßig rasch zersetzt.

Versuch 78: Umsetzung von (PhBNMe)₂NH mit LiMe und FeCl₂ im Molverh. 1:1:1

4.9 g ($\hat{=}$ 19.68 mMol) (PhBNMe)₂NH, in 50 ml THF gelöst, werden mit 11.68 ml ($\hat{=}$ 19.68 mMol) einer Lösung von LiMe in THF (1 ml $\hat{=}$ 16.85 ml 0.1n HCl) bei 0°C zur Umsetzung gebracht; eine Bestimmung der Methangasmenge unterblieb dabei. Die klare Reaktionslösung läßt man sodann, um einer Zweitsubstitution am Fe-Atom erfolgreich entgegenzuwirken, besonders langsam zur kräftig gerührten Suspension von 2.5 g ($\hat{=}$ 19.72 mMol) wasserfreiem FeCl₂ in 50 ml THF bei Zimmertemperatur tropfen. Nach kurzer Zeit färbt sich der Kolbeninhalt intensiv grünschwarz; am Ende der Umsetzung, in deren Verlauf der Bodenkörper bis auf unbedeutende Mengen in Lösung ge-

gangen ist, wird noch 3-4 Stdn. lang gerührt. Dann bringt man das Produkt unter vermindertem Druck zur Trockne — letzte Reste des stark anhaftenden Lösungsmittels werden am besten im Hochvakuum entfernt —, kocht den dunkelbraunen Rückstand einige Minuten mit 25 ml Benzol und frittet in der Hitze vom unlöslichen, stark verunreinigten LiCl ab. Die aus dem erhaltenen Filtrat nach vorsichtigem (siehe bei Versuch 77!) Zugabe von 40 ml Petroläther in graubraunen Kristallen anfallende Substanz kann aus Benzol-Petroläther umkristallisiert werden.

Glitzernd hellbrauner, mikrokristalliner Körper; Fp.: Die Verbindung sintert bei 120°C, zersetzt sich von dieser Temperatur an langsam unter Verfärbung, schmilzt jedoch nicht bis 200°C.

Ausbeute 3 g $\hat{=}$ 44.93% der Theorie, bezogen auf $(\text{PhBNMe})_2\text{NH}$.

LiCl: Auswaage 2.7 g (Theorie 834.5 mg). Die hellbraune Masse setzt sich aus LiCl (qualitativ nachgewiesen) und erheblichen Mengen unlöslicher, B und Fe enthaltender Nebenprodukte zusammen.

Löslichkeit: Gut löslich in HCCl_3 , heißem Benzol und THF mit intensiv grünschwarzer Farbe, mäßig in kaltem Benzol; unlöslich in Petroläther.

Analyse: $[(\text{PhBNMe})_2\text{NFeCl}]_2$

	M.G.	B	N	Fe	Cl	C	H
ber.	678.4	6.37	12.39	16.46	10.45	49.57	4.75
gef.	670.7	6.25	12.40	16.76	10.34	48.42	4.71

M.G.: $E_1 = 134.2 \text{ mg } \Delta T = 0.047 \text{ (Benzol)} \hat{=}$ 662.9

$E_2 = 114.0 \text{ mg } \Delta T = 0.039 \quad " \quad \hat{=}$ 678.6

B (Flammenphot.): $E = 34.9 \text{ mg gef.} = 2.18 \text{ mg B}$ (siehe B-Analyse bei Versuch 77!)

Fe: $E = 69.3 \text{ mg } V = 2.08 \text{ ml 0.1n } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

Cl: $E = 96.0 \text{ mg } V = 2.80 \text{ ml 0.1n } \text{AgNO}_3$ (Aufschluß mit Na_2O_2 in der Wurzschmittbombe).

C/H/N: Verbrennungsanalytisch.

Die Verbindung ist gegenüber Luft erstaunlich stabil, wird aber durch Säuren oder Laugen rasch zersetzt.

Versuch 79: Umsetzung von $[(\text{PhBNMe})_2\text{N}]_2\text{Fe}$ mit überschüssigem Cyclopentadien.

Die Suspension von 831.7 mg ($\hat{=}$ 1.51 mmol) $[(\text{PhBNMe})_2\text{N}]_2\text{Fe}$ in 5 ml ($\hat{=}$ großer Überschuß) Cyclopentadien wird 8 Stdn. bis auf 170°C erhitzt. Der kontinuierlich ansteigende Siedepunkt zeigt, daß die Flüssigkeit im Verlauf des Versuchs weitgehend zum Di-

cyclopentadien polymerisiert. Die Farbe der Fe-Verbindung verändert sich dabei aber nicht. Nach dem Abkühlen versetzt man mit 10 ml Petroläther, frittet ab, wäscht noch mehreremale mit Petroläther nach und trocknet.

Auswaage ~ 800 mg; Fp. = 107-112°C

Ergebnis: $[(\text{PhBNMe})_2\text{N}]_2\text{Fe}$ reagiert selbst unter drastischen Bedingungen nicht zu Ferrocen ab.

D. Literaturverzeichnis

- 1) H. Nöth, Habilitationsschrift Universität München (1961)
- 2) H.J. Becher und J. Goubeau, Z.anorg.Chem. 268, 133 (1952)
- 3) H.J. Becher, Z.anorg.Chem. 270, 273 (1952)
- 4) S.N. Foner and R.L. Hudson, J.Chem.Physics 28, 719 (1958)
- 5) H. Bock und G. Rudolf, Chem.Ber. 94, 1457 (1961)
- 6) U. Wannagat und C.R. Krüger, Z.anorg.allgem.Chem. 326, 288-295 (1964)
- 7) N. Wiberg und G. Schwenk, Angew.Chem. 81, 745 (1969)
- 8) K. Niedenzu, H. Beyer und J.W. Dawson, Inorg.Chem. 1, 738 (1962)
- 9) H. Nöth, mündliche Mitteilung
- 10) J. Goubeau and E. Ricker, Privatmitteilung an H. Nöth ¹
- 11) K. Niedenzu, P. Fritz und H. Jenne, Angew.Chem. 76, 535 (1964)
- 12) Nach Berechnungen von H. Schick
- 13) H. Werner, R. Prinz und E. Deckelmann, Chem.Ber. 102, 95 (1969)
- 14) H. Schick, Dissertation Universität München (1966)
- 15) H. Nöth und P. Konrad, unveröffentlichte Versuche
- 16) G. Abeler, Dissertation Universität München (1966)
- 17) H. Nöth, G. Schmid und J. Chung, Vortrag 8. Intern. Kongreß für Koordinationschemie, Wien 1964
Vgl. Proceedings 8. J.C.C.C., Seite 180, Springer Verlag Wien/New York 1964
- 18) M.F. Lappert and G. Srivastava, Inorg.Nucl.Chem.Letters 1, 53 (1965)
- 19) J.J. Lagowski, Vortrag 8. Intern. Kongreß für Koordinationschemie, Wien 1964
- 20) H. Nöth, unveröffentlichte Versuche
- 21) E. Franke, Literaturarbeit Universität München (1965)
vgl. auch D.F. Boltz, Colorimetric Determination of Nonmetals; B. Lange, Kolorimetrische Analyse; F.D. Snell, Colorimetric Methods of Analysis
- 22) E. Wiberg und K. Schuster, Z.anorg.allgem.Chem. 213, 77 (1933)
- 23) W. Meister, Diplomarbeit Universität München (1961)
E. Wiberg und K. Schuster, Z.anorg.allgem.Chem. 213, 89 (1933)
- 24) R.C. Osthoff and C.A. Brown, J.Amer.chem.Soc. 74, 2378 (1952)
- 25) H. Nöth, W.A. Dorochov, P. Fritz und E. Pfab, Z.anorg.allgem.Chem. 318, 300 (1962)
- 26) H. Nöth und P. Fritz, Z.anorg.allgem.Chem. 322, 297 (1963)
- 27) K. Niedenzu und J.W. Dawson, J.Amer.chem.Soc. 82, 4223 (1960)
- 28) M.F. Lappert and G. Srivastava, Proc.Chem.Soc. (London) S. 120 (1964)
- 29) Org.Reactions VI, S. 353

- 30) H. Gilman and F.W. Moore, J.Amer.chem.Soc. 62, 1243 (1940)
H. Gilman, W. Langham and F.W. Moore, J.Amer.chem.Soc. 62, 2327 (1940)
vgl. auch Org.Reactions VI, S. 353
- 31) H. Bock, Z.anorg.allgem.Chem. 293, 264 (1958)
- 32) H.H. Hatt, Org.Synth. Coll. Vol. II 209 (1948)
- 33) Th. Curtius, J.prakt.Chem. 50, 295 (1894)
- 34) Th. Curtius und T.S. Hoffman, J.prakt.Chem. 53, 513 (1896)
- 35) W. Borsche und R. Frank, Liebigs Ann.Chem., A 450, 81 (1926)
- 36) N. Kreutzkamp und H. Schindler, Arch.Pharmaz. und Ber.dtsch. Pharmaz. Ges. 293/65, 296 (1960)
- 37) Th. Curtius und F. Rautenberg, J.prakt.Chem. [2] 44, 194
- 38) R.O. Sauer, J.Am.chem.Soc. 68, 241 (1946)
U. Wannagat und H. Niderprüm, Z.anorg.Chem. 308, 337 (1961)
- 39) F. Schmitz, Dissertation Techn.Hochschule Aachen, S. 17 (1915)

Lebenslauf

Am 2. Oktober 1929 wurde ich als Sohn des Telegrafenspektors Wilhelm Regnet und seiner Ehefrau Apollonia Regnet, geb. Döring, in München geboren. Von 1936 bis 1941 besuchte ich die Volksschule an der Hirschbergstraße in München und trat 1941 in die Rupprecht-Oberrealschule in München ein. 1944 bis 1946 kriegsbedingte Unterbrechung der Schulausbildung, die 1950 mit der Erlangung der Hochschulreife endete.

Von 1951 bis 1953 Studium der Nahrungsmittelchemie an der Universität München. 1953 begann ich mit dem Studium der Vollchemie an der selben Hochschule. 1956 legte ich dort die Diplomchemiker-Vorprüfung, 1962 nach einer Unterbrechung von mehr als 5 Semestern die Diplomchemiker-Hauptprüfung ab.

Von Mai 1962 bis Juli 1966 fertigte ich die Diplomarbeit und Dissertation unter Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Nöth am Institut für Anorganische Chemie der Universität München an.

